

T H E S E

présentée à
l'UNIVERSITÉ de NANCY I

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Huguette **GEORGES - GIBERT**

SUJET :

**PROPRIÉTÉS DU FER EN IMPURETÉ DANS L'ALUMINIUM
ÉTUDIÉES PAR SPECTROMÉTRIE MOSSBAUER**

soutenue le 27 octobre 1975 devant la Commission d'Examen

JURY

MM. R.L. Mössbauer
H. Bernas
A. Broche
B. Deviot
A. Frühling
W. Schröter
Chr. Janot

T H E S E

présentée à
l'UNIVERSITÉ de NANCY I

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Huguette GEORGES - GIBERT

S U J E T :

**PROPRIÉTÉS DU FER EN IMPURETÉ DANS L'ALUMINIUM
ÉTUDIÉES PAR SPECTROMÉTRIE MOSSBAUER**

soutenue le 27 octobre 1975 devant la Commission d'Examen

JURY

MM. R.L. Mössbauer
H. Bernas
A. Broche
B. Deviot
A. Frühling
W. Schröter
Chr. Janot

1847

1847

1847

1847

1847

1847

1847



1847

1847

1847

1847

1847

1847

1847

1847

1847

1847

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire de Physique du Solide de l'Université de Nancy I.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Chr. JANOT qui m'a encouragée à entreprendre ce travail et m'a aidée dans sa réalisation avec beaucoup de gentillesse.

Ma profonde reconnaissance va à Monsieur le Professeur R.L. MÖSSBAUER qui m'a fait l'honneur de participer à mon Jury de thèse.

Je suis particulièrement reconnaissante à Messieurs les Professeurs H. BERNAS et B. DEVIOT d'avoir bien voulu juger ce travail en étant rapporteurs de ce mémoire et faire partie du Jury.

J'adresse tous mes remerciements à Messieurs les Professeurs A. BROCHE, A. FRÜHLING et W. SCHRÖTER pour l'amitié et l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer à ce Jury.

Mes remerciements s'adressent aussi à Madame A. FRÜHLING qui a assuré avec rapidité et soin la dactylographie de cette thèse de même qu'à Madame SPIESS qui en a assuré le tirage.

Je remercie également tous mes camarades de travail pour leur esprit amical et leur bonne humeur avec une mention particulière à Monsieur J. ROEDIGER qui a réalisé avec art et compétence les figures de ce mémoire.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555024_0022

SOMMAIRE

	page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I – MONTAGES EXPÉRIMENTAUX RÉALISÉS	6
I.1. Préparation des échantillons	6
I.1.a. L'alliage	6
I.1.b. Les échantillons trempe «lente»	6
I.1.c. Les échantillons trempe «rapide»	7
I.1.d. Les échantillons hypertrempés	11
I.2. Appareillage Mössbauer	12
I.2.a. Schéma d'ensemble	12
I.2.b. Analyse numérique des spectres	14
I.2.c. Paramètres mesurés	15
I.3. Fours et cryostats utilisés	15
I.3.a. Le cryostat	15
I.3.b. Le four	16
I.3.c. Le cryostat - four	22
I.3.d. Les mesures sous champ magnétique	24
I.4. Contrôle de la qualité des solutions solides	26
I.5. Description des séries de mesures	28
CHAPITRE II – RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	30
II.1. Étude des alliages dilués	30
II.1.a. Alliages dilués à trempe «lente»	30
– Précisions sur les notations des figures 12, 13, 14 et 21	36
II.1.b. Alliages dilués à trempe «rapide»	47
II.2. Étude d'alliages à concentration variable en fer	51
II.3. Expériences sous champ magnétique et en fonction de la température	55

	page
CHAPITRE III – INTERPRÉTATION ET DISCUSSION	58
III.1. Introduction	58
III.2. Sens physique des paramètres Mössbauer mesurés	58
III.3. Propriétés de l'impureté diluée	63
III.3.a. Caractéristiques propres de l'impureté	63
* Pente de $\Delta S(T)$ à haute température	63
* Influence des propriétés dynamiques de l'impureté sur l'évolution globale de la fraction d'effet sans recul et l'effet Doppler du 2 nd ordre	66
* Effet d'anharmonicité	76
III.3.b. Les effets de coalescence des défauts secondaires et les «anomalies» de Γ , f et δ	80
III.4. Influence de la concentration et préprécipitation	87
III.5. Propriétés magnétiques de l'impureté	92
CONCLUSION	94
BIBLIOGRAPHIE	96

* *

*

INTRODUCTION

On sait que la spectrométrie Mössbauer peut donner des renseignements directs sur les propriétés dynamiques de l'atome résonnant, si l'on détermine l'évolution en fonction de la température de l'intensité de la résonance et de l'effet Döppler du second ordre (1).

Parmi les études réalisées (2), le plus grand nombre porte sur la mesure du coefficient f , dont on peut déduire le déplacement quadratique moyen des atomes. Il est cependant plus facile de suivre avec précision le déplacement d'un pic que les variations d'intensité de ce pic (3).

Les déterminations simultanées du déplacement et de la vitesse quadratiques moyens sont toutefois nécessaires lorsqu'il existe un fort comportement anharmonique des vibrations atomiques (4) ou (et) s'il s'agit de mettre en évidence un mode localisé ou résonnant dans la bande du réseau (5).

Des études de ce type deviennent beaucoup moins classiques si l'atome résonnant doit être maintenu en solution sursaturée dans une matrice d'accueil, comme c'est le cas pour le fer dont on connaît bien la très faible solubilité dans l'aluminium (6) (7) (8). L'intérêt en est cependant assez évident car cette faible solubilité est probablement liée aux propriétés électroniques et dynamiques de l'impureté de fer dans la matrice d'aluminium. On peut alors tourner la difficulté (9), (souvent très partiellement seulement (10) (11)) en diminuant au maximum la concentration de l'alliage en fer, ce qui conduit à réaliser des expériences de sources. Dans le cas de l'étude d'alliage à forte concentration, le problème reste entier et pour que les observations reflètent réellement les variations thermiques purement dynamiques de la fraction d'effet sans recul et de l'effet Döppler du second ordre, il est nécessaire que la solution sursaturée évolue peu au cours de l'étude.

L'alliage Al-Fe convient dans la mesure où la diffusion du fer dans la matrice est très lente, voire totalement inobservable pour des températures plus basses que 600°K (12) (13) (14) ; il suffit donc d'opérer sur des échantillons convenablement cristallisés avant la trempe destinée à maintenir le fer en solution solide, pour éviter l'apparition d'une nouvelle phase par rassemblement des atomes de soluté le long des court-circuits de diffusion (dislocations)(15).

Cependant si le fer ne diffuse pas dans l'intervalle de température d'étude, l'autodiffusion ne peut être négligée (15) et, en particulier, le recuit des défauts trempés en même temps que la solution solide (lacunes, amas, ...) doit intervenir, dans la mesure où l'évolution de ces défauts en fonction de la température agit directement sur l'environnement immédiat des atomes de fer. Ces perturbations, si elles existent, doivent rester assez faibles, pour ne pas masquer l'évolution globale. En contre-partie, l'analyse que l'on peut faire de ces perturbations risque d'apporter des renseignements intéressants sur le mécanisme de coalescence des lacunes de trempe, la formation des boucles de dislocation et leur évolution ultérieure quand la température croît.

Dans ce but nous avons cherché à préparer deux types d'échantillons à concentration différente en défauts trempés autres que les impuretés de fer. Ceci peut être obtenu en faisant varier la vitesse de trempe de l'échantillon, par exemple par l'intermédiaire de l'épaisseur de celui-ci (16) (17).

Ainsi dans cette étude, il a été tenté d'obtenir des informations sur l'origine de la nucléation des boucles, notamment en ce qui concerne le rôle des impuretés et de cette façon, compléter les observations faites par mesure de résistivité (18), par topographie aux R.X. (19) et par microscopie électronique (20), méthodes auxquelles échappe le premier stade de la transformation.

Ces différents points concernent les renseignements que peuvent fournir les impuretés de fer isolées dans la matrice quant à leur propre comportement vibratoire dans le réseau et quant à leur interaction éventuelle avec les autres défauts trempés. Un autre champ d'observation est celui des interactions possibles de ces impuretés entre elles. Pour ce faire, une étude menée en fonction de la concentration de l'alliage en fer a semblé nécessaire, dans le but de cerner l'existence de la solution solide homogène et les processus de rassemblements des atomes de soluté.

Les méthodes de trempe ultra-rapide (21), (22), (23) à partir de l'état liquide sont dès lors nécessaires pour obtenir des "solutions solides" métalliques sursaturées et la "solubilité" des éléments de la première série de transition dans l'aluminium (24), (25), (26) a été ainsi considérablement étendue. Dans cette série le cas du fer a donné lieu à des études soit de la structure initiale (27), (28), (29), soit de l'évolution de ces alliages pendant un recuit à différentes températures (30), (31), (32). Les moyens d'observation sont habituellement les rayons X, la microscopie électronique et les mesures de résistivité. Les deux premières méthodes permettent bien de réaliser des études de structure de l'alliage et de déterminer les caractéristiques de tel rassemblement d'atomes ou de tel précipité ; il semble cependant que les résultats les plus concluants aient été obtenus seulement lorsque les processus de rassemblements sont déjà bien avancés ou (et) lorsque la concentration en fer est assez élevée. Les études réalisées par Jones (27, 28) sont assez significatives de cette limitation. On peut résumer grossièrement les résultats de ces études en disant que selon la concentration en fer et la vitesse de trempe, l'alliage pourrait être constitué d'un réseau de dendrites primaires de la solution solide α Al sursaturée et de précipités Al_6Fe se développant plus ou moins dans ce réseau, sauf en surface où la vitesse de trempe est la plus élevée.

Les études de recuit (33) indiquent que ces alliages sont stables jusqu'à 200°C environ, se transforment totalement en Al_6Fe vers 300°C et donnent la phase stable Al_3Fe à partir de 400°C.

Parmi les mesures de résistivité d'alliages Al-Fe sursaturés, on peut citer la conclusion de l'étude réalisée par Babic *et al.* (34).

Ces auteurs montrent que la résistivité résiduelle des alliages croît en gros linéairement avec la concentration, tant qu'il y a moins de 0,7 at.% de fer ; au-delà, cette résistivité résiduelle ne varie plus, ce qui signale bien l'apparition et le développement d'une seconde phase. L'étude des propriétés mécaniques cependant (35), (36), (37), semble indiquer que le problème pourrait être plus complexe. Fontaine *et al.* montrent qu'il existe un maximum de dureté pour l'alliage Al-Fe et que cette dureté est encore accrue par un bref recuit (quelques minutes) à 300°C (37). Ainsi la dureté de l'alliage Al-Fe à 3 % at. est deux fois supérieure à celle attendue en ne tenant compte que de l'effet de taille. Ils en déduisent que l'effet de valence n'est plus négligeable dans ce cas et la conclusion de ces auteurs est que la solution solide parfaitement homogène n'existe pas ici, et qu'il apparaît toujours une très fine dispersion d'atomes de fer regroupés en très petits "clusters" (amas) et indétectables par les méthodes habituelles.

Nous essaierons donc ici d'apporter une contribution sous forme d'observations plus locales, à la détection éventuelle de l'existence et de l'évolution de cette solution solide en fonction de la concentration.

L'existence difficile de la solution solide homogène (même à faible concentration de fer) conduit aux problèmes d'interactions entre impuretés isolées ainsi qu'aux variations de la structure électronique des impuretés (de transition 3d dans le cas général) en fonction de la température, dans l'aluminium.

Ces questions ont été abordées, soit par des mesures de résistivité (38), (39), (40), soit par des observations en R.M.N. (41), (42), (43).

Les mesures de résistivité sur des échantillons Al-T de concentration en impuretés de transition supérieure à 2 000 ppm, en fonction du

numéro atomique de l'impureté donnent une courbe présentant un maximum situé entre le chrome et le manganèse à 4K et une courbe à deux pics à 500K. Les résultats de R.M.N. de Grüner *et al.* donnent des courbes analogues, en fonction du numéro atomique de l'impureté, pour le coefficient de "wipe out" caractérisant la force de la perturbation due à l'impureté à 420K. Ce comportement magnétique de Al-T à 500K est analogue à celui d'alliages de métaux nobles avec ces mêmes impuretés à basse température. Tous ces résultats expérimentaux sont utiles pour l'élaboration d'une synthèse entre le modèle d'échange s-d appliqué aux systèmes classiques à moment magnétique (tel Cu-Fe) où le comportement non magnétique à basse température est dû à la compensation du spin de l'impureté par les électrons de conduction et un second modèle qui considère l'impureté comme non magnétique dans l'approximation de Hartree-Fock, mais très près de la condition d'apparition du magnétisme et dont le comportement magnétique à haute température serait alors dû aux fluctuations de spin localisé (théorie L.S.F.). La technique Mössbauer est alors capable d'apporter une contribution à ces études par la mesure de la variation du moment magnétique sur l'impureté s'il existe, en fonction de la température. C'est le but de nos manipulations sous champ magnétique en fonction de la température.

Finalement nous pouvons résumer les problèmes physiques qui seront abordés dans ce travail, avec les séries de mesures correspondantes, par le tableau suivant :

Echantillon	Etude	Phénomène physique abordé
épais 0,7 mm	de 80K à 500K	Propriétés dynamiques de l'impureté de fer dans l'aluminium
mince 100 μ m	de 80K à 500K	Phénomènes de coalescence des défauts secondaires et d'évolution des boucles de dislocation
dilué issus du splat-cooling	en fonction de la concentra- tion	Phénomène de clustering et précipitation
0,7 mm	en fonction de H extérieur et de la tempéra- ture	Structure électronique du fer dans l'aluminium

CHAPITRE I

MONTAGES EXPÉRIMENTAUX RÉALISÉS

I.1. - PREPARATION DES ECHANTILLONS.

I.1.a. - L'alliage.

L'alliage étudié est élaboré à partir d'aluminium Pêchiney de pureté 99,997 %. Cet aluminium a été purifié par vingt passes de zone fondue. Le taux d'impuretés résiduelles, estimé par le rapport des résistivités entre la température ambiante et celle de l'hélium liquide est inférieur à cinq parties par million.

Le fer, enrichi en isotope 57 à 90 %, y est introduit par dissolution à l'état liquide à raison de 240 ppm (0,024 at %). La fusion se fait au four à induction et se poursuit pendant quelques heures.

I.1.b. - Les échantillons à trempe "lente".

L'alliage obtenu subit alors les traitements suivants :

1. Recuit d'homogénéisation pendant une semaine à 650°C
2. Trempe dans la saumure
3. Laminage à 80 %
4. Recuit 15 minutes à 650°C
5. Trempe dans la saumure
6. Laminage final à 0,7 mm d'épaisseur
7. Recuit final de 24 à 48 h jusqu'à recristallisation correcte
8. Trempe finale dans la saumure.

Cette succession d'opérations est nécessaire à la mise en solution solide de substitution du fer dans l'aluminium et sera justifiée ultérieurement (I.4).

I.1.c. - Les échantillons à trempe rapide.

Le début de la préparation est identique au précédent jusqu'à l'étape 5 incluse. Ensuite, les traitements suivants sont appliqués :

6. Laminage final sous forme de ruban d'environ 100 μm d'épaisseur et de plus de 20 cm de long : cette étape est difficile à cause de la fragilité de l'alliage.

7. Recuit final de 10 minutes à 645°C par effet Joule.

8. Trempe finale dans la saumure et arrêt simultané du courant de chauffage traversant l'échantillon.

9. Conservation ultérieure de l'échantillon dans l'azote liquide.

Les traitements 7 et 8 méritent d'être décrits avec quelques détails :

•••) Après l'étape 6, l'échantillon est un ruban d'environ 100 μm d'épaisseur ; on le taille alors sous la forme d'un ruban aux bords nets et parallèles de 22 cm de long et 0,5 cm de large, sur lequel on soude par points deux paires de prises de potentiel en aluminium de 0,2 mm de diamètre ; puis il est fixé sur un montage permettant l'alimentation en courant de chauffage et la descente rapide dans le bain de trempe : fig. 1.

•••) Le chauffage de l'échantillon est réalisé par effet Joule à partir d'un courant continu régulé d'environ 30 A. La température moyenne de la partie utile de l'échantillon, soit les 2 à 3 cm du centre, est déduite de sa résistance mesurée à l'aide d'un pont de Thomson. La mesure de la température moyenne des 6 cm du centre de l'échantillon permet d'évaluer une chute de la température en fonction de la distance au centre de l'ordre de 4° sur 3 cm à 600°C.

Les fluctuations locales de températures sur l'échantillon sont de 3 à 4°.

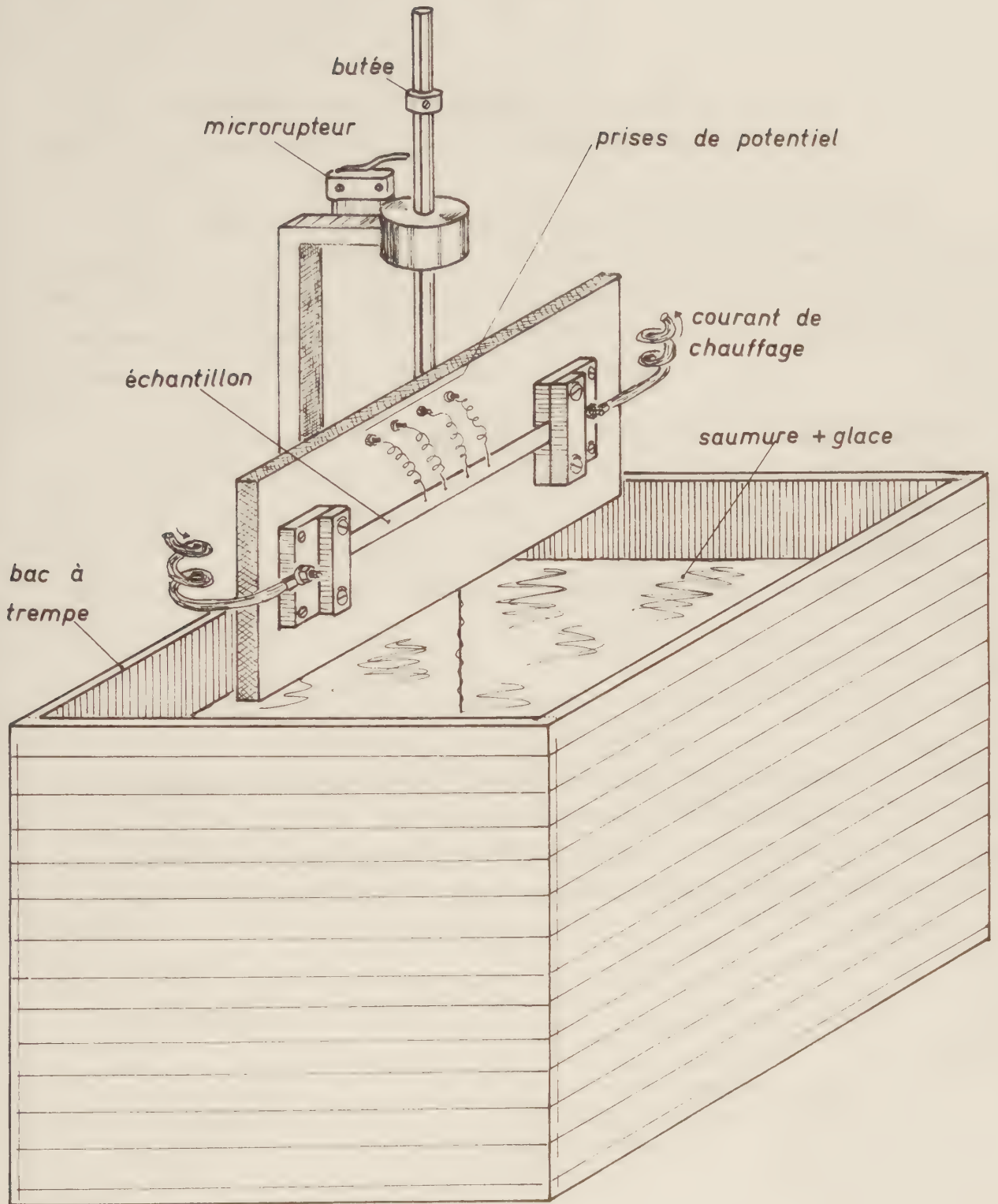


Figure 1

Dispositif de recuit et de trempe
de l'échantillon mince

•••) Détermination de la température et de la concentration en fer à partir des mesures de résistance de l'échantillon :

Pour passer des mesures de résistance, aux résistivités, et aux températures, il est nécessaire de connaître le facteur géométrique de résistance de l'échantillon et éventuellement sa concentration en fer. Pour mesurer ces paramètres, on utilise la règle de Matthiessen, qui est valable au-delà d'environ 100K pour l'aluminium :

$\Delta \rho_s$ qui est la différence de résistivité entre le métal étudié et le métal parfait pur ne dépend que de la concentration en défauts et en impuretés : pour une structure donnée, $\Delta \rho_s$ est indépendant de la température. Pour un échantillon bien recuit, $\Delta \rho_s$ est dû essentiellement aux impuretés : s'il n'y a qu'une sorte d'impuretés, $\Delta \rho_s$ est proportionnel à sa concentration.

◀ Facteur géométrique de résistance.

Sur des rubans de 100 μm d'épaisseur, les mesures directes de dimensions sont peu précises. De plus les variations d'épaisseur entraînent sur le facteur géométrique k une correction difficile à évaluer. C'est donc par une méthode indirecte, de mesures de résistances, que k a été déterminé :

$$R(T) = k \left[\rho(T) + \Delta \rho_i \right]$$

$$\frac{R(T_1) - R(T_2)}{\rho(T_1) - \rho(T_2)} = \frac{k \left[\rho(T_1) + \Delta \rho_i \right] - k \left[\rho(T_2) + \Delta \rho_i \right]}{\rho(T_1) - \rho(T_2)} = k$$

On dispose des valeurs de $\rho(T)$, résistivité de l'Aluminium pur en fonction de la température (44), (45).

A partir d'une mesure de résistance à 300K et d'une mesure à la température de l'azote liquide, on peut calculer k .

◀ Coefficient de pureté de l'échantillon.

C'est le rapport η des résistances mesurées après recristallisation à la température ambiante et à la température de l'azote liquide

$$\eta = \frac{R(T_1)}{R(T_2)} = \frac{\rho(T_1) + \Delta \rho_i}{\rho(T_2) + \Delta \rho_i}$$

Pour l'aluminium pur $\eta = \frac{\rho(T_1)}{\rho(T_2)}$

Les mesures de $R(T_1)$ et de $R(T_2)$ permettent donc d'obtenir $\Delta \rho_i$.

Connaissant la résistivité d'impureté du fer (46), on en déduit la concentration en fer de cet alliage.

◀ Mesure de la température de l'échantillon.

La résistance du ruban lui-même sert à cette mesure. Cette méthode a l'avantage d'éliminer le problème des échanges thermiques entre l'échantillon et un éventuel thermomètre.

Connaissant $k = \frac{R(T_1) - R(T_2)}{\rho(T_1) - \rho(T_2)} = \frac{R(T) - R(T_2)}{\rho(T) - \rho(T_1)}$

et mesurant $R(T)$, on en déduit T par l'intermédiaire de la résistivité de l'Aluminium en fonction de la température.

Connaissant k et le coefficient de pureté, donc $\Delta \rho_i$, et mesurant $R(T) = k(\rho(T) + \Delta \rho_i)$, on en déduit encore T par l'intermédiaire de la résistivité de l'Aluminium.

La mesure de $R(T)$ au pont de Thomson est réalisée à 0,1 % près (ceci correspond à $\Delta T = 1^\circ$ à 600°C).

•••) Le procédé de trempe est très simple (voir schéma d'ensemble, fig.1).

Le support d'échantillon est maintenu dans un bac en verre, très profond, et rempli à demi d'eau salée. Les parois du bac à trempe lui-même et un couvercle en polystyrène font écran aux échanges thermiques par convection. La distance échantillon - liquide de trempe est de 1 cm. La trempe de l'échantillon se fait en laissant tomber le support d'échantillon dont la tige verticale coulisse à travers une bague solidaire du bac de trempe, et déclenche l'ouverture d'un micro-contact pour une altitude du porte-échantillon choisie à l'avance. Ce micro-contact coupe l'alimentation en courant de chauffage au moment où l'échantillon pénètre dans le bain. Le déplacement dans le bain de trempe se poursuit encore sur environ 6 cm.

La variation de la tension entre les deux prises de potentiel durant la trempe, en fonction du temps, a été photographiée sur un oscilloscope. Le gradient de la partie linéaire de la courbe température - temps a été adopté comme vitesse de trempe. Plusieurs mesures donnent alors des vitesses de trempe de 40 000 à 48 000 °/s dans l'eau salée à partir de 400°C. Par des procédés analogues, les trempes de rubans d'aluminium de 30 à 150 μm se font à des vitesses de trempe de 120 000°/s pour un bain de trempe (eau + CaCl_2) à - 40°C, de 5 000°/s pour de l'eau à 95°C (47) et la trempe de fils d'or de 0,4 mm de diamètres dans l'eau s'effectue avec une vitesse de trempe d'environ 30 000°/s (48).

L'échantillon retenu pour l'observation Mössbauer provient finalement des deux centimètres du centre du ruban, utilisés en double épaisseur.

I.1.d. - Les échantillons hypertrempés.

Ces alliages plus concentrés, contenant entre 0,5 et 4 % atomique de fer nous ont été aimablement fournis par A. Fontaine du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay ; ils ont été obtenus par la technique du "splat-cooling" (49) et se présentent sous l'aspect de petites feuilles de

de quelques 20 μm d'épaisseur pour une surface de quelques millimètres carrés ; l'échantillon pour l'observation Mössbauer est réalisé par juxtaposition de ces éléments.

I.2. - APPAREILLAGE MÖSSBAUER.

I.2.a. - Schéma d'ensemble (fig. 2).

- Les photons γ émis par la source et ayant traversé l'échantillon absorbant, sont transformés en impulsions de tension au niveau du détecteur. Les différents détecteurs utilisés ont été chronologiquement en fonction de l'évolution des techniques, un compteur proportionnel (les signaux de sortie ont une amplitude proportionnelle à l'énergie des photons incidents) contenant un mélange gazeux de 50 % de krypton, 45 % d'Argon et 5 % de méthane,

une sonde à scintillations à photomultiplicateur,

puis une sonde à haut taux de comptage.

Les sources utilisées ont elles aussi été multiples : ceci est dû aux différentes performances attendues d'elles en fonction des manipulations, aux sources disponibles ... et à la durée des manipulations, la période du Co^{57} étant de 270 jours. Finalement, nous avons disposé de quatre sources de 10 mC, à matrice de chrome, de cuivre et de palladium (deux sources) et d'une source de 25 mC à matrice de rhodium.

- Les impulsions provenant du détecteur sont sélectionnées en énergie par l'amplificateur et le sélecteur de bande de l'analyseur multi-canaux (sur l'énergie de la transition 14,4 keV, la variation d'énergie due à la modulation de la vitesse de la source, inférieure à 1 cm/s étant négligeable). Elles sont stockées dans les canaux successifs de la mémoire de l'analyseur.

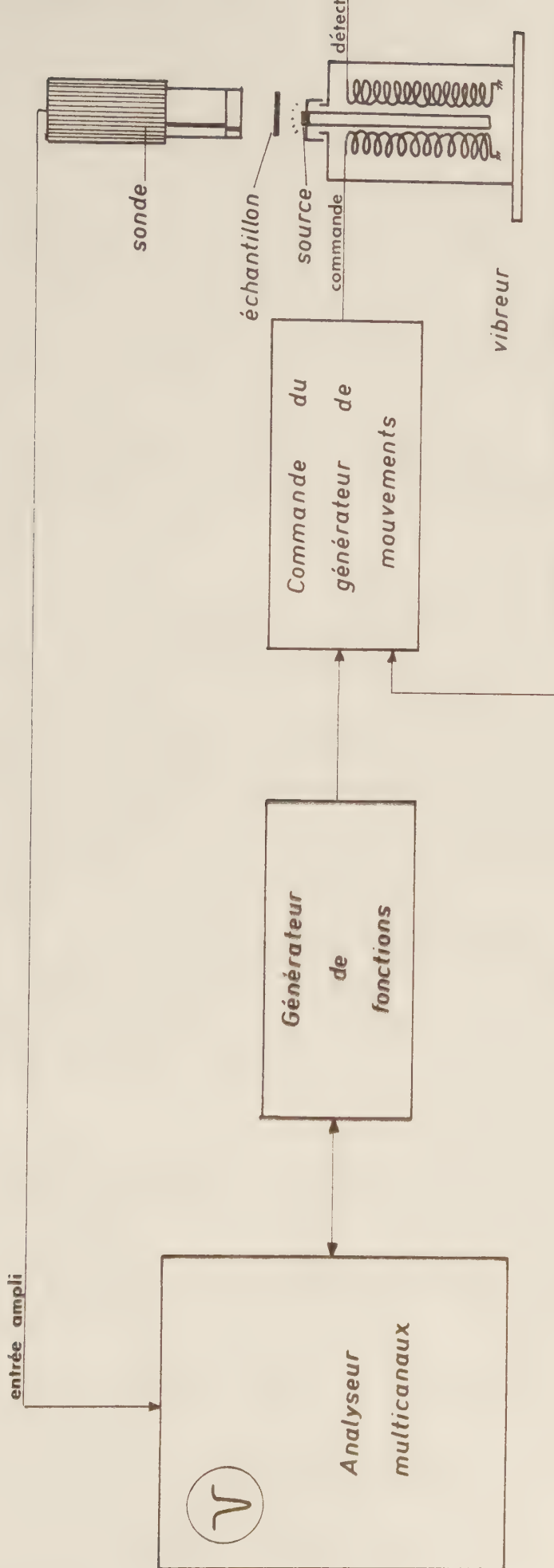


Figure 2
Schéma d'ensemble de l'appareillage Mössbauer

- La partie "commande du générateur de mouvement" reçoit le signal analogique du générateur de fonction et le signal de contre-réaction de la bobine de détection associée au générateur de mouvement ou vibreur. Il amplifie la différence et astreint la vitesse du vibreur à être proportionnelle à tout instant au numéro du canal de l'analyseur ouvert à ce moment.

On peut ainsi obtenir automatiquement le spectre complet en fonction de la vitesse du vibreur donc de l'énergie des photons issus de la source.

- Connaissant le champ hyperfin du fer naturel, on peut calibrer le spectromètre en vitesse.

Les déplacements spectraux par rapport au centre du spectre d'une feuille de fer naturel de 25 μm d'épaisseur, à la température ambiante, exprimés en vitesse relative source - absorbant, ont été déterminés avec une incertitude inférieure à 0,01 mm/s. Les intensités relatives des pics peuvent être évaluées avec une précision de quelques %.

La largeur du fer naturel correspond à $\Gamma = 0,148$ mm/s et 0,125 mm/s respectivement pour la source à matrice de chrome d'une part, et celles à matrice de cuivre et de rhodium d'autre part, et 0,115 à 0,120 mm/s pour celles à matrice de palladium.

I.2.b. - Analyse numérique des spectres.

Chaque spectre brut représente le nombre de coups en fonction de la vitesse du déplacement du vibreur, qui correspond aux canaux de l'analyseur.

Une analyse numérique à l'ordinateur conduit aux paramètres suivants :

- le nombre de pics élémentaires du spectre total ;
- la position et l'intensité relative de chaque pic ;

- la 1/2 largeur moyenne à 1/2 hauteur de chaque pic ;
- éventuellement la surface de chaque pic et les coefficients de la correction parabolique effectuée.

I.2.c. - Paramètres mesurés.

L'analyse numérique des spectres nous permet d'en déduire le déplacement δ du spectre (déplacement isomérique plus effet Döppler du 2nd ordre), l'effet quadrupolaire 2ϵ et le champ magnétique effectif H_{eff} au noyau du fer.

I.3. - FOURS ET CRYOSTATS UTILISES.

I.3.a. - Le cryostat.

Le cryostat est en acier inoxydable poli et ses deux enceintes internes sont en cuivre recouvert d'un dépôt électrolytique d'or (fig. 3). Les fenêtres extérieures sont en mylar (0,2 mm) recouvert d'une feuille d'aluminium (0,006 mm) et les fenêtres intérieures sont des feuilles d'aluminium minces (0,006 mm).

Le porte-échantillon, au centre de la chambre cryostatique, est en nitrure de bore.

Le refroidissement s'effectue par circulation du gaz d'azote ou d'azote liquide dans un serpentin entourant successivement les deux enceintes internes ; le réchauffement est obtenu grâce à une résistance électrique enroulée elle aussi autour des deux enceintes internes. Dans les deux cas le cryostat est sous vide (fig. 4).

La régulation en température se fait par réglage du débit d'azote gazeux ou liquide dans le cryostat, même dans le cas où l'on opère à une température supérieure à 300 K, la puissance du chauffage étant alors maintenue constante.

Ce réglage est fait par une électro-vanne commandée par le contrôleur de température.

Ce contrôleur fonctionne sur des cycles d'ouverture et de fermeture de fréquence et de longueurs différentes.

La différence de potentiel entre le thermocouple cuivre - constantan placé sur l'échantillon et la soudure froide plongée dans l'azote liquide est comparée à une différence de potentiel de référence ajustable. Cet écart, ϵ , est envoyé dans un convertisseur tension - temps qui se compose d'un générateur de dent de scie et d'un comparateur : un bistable est périodiquement mis en route par un oscillateur et la rampe de la dent de scie est comparée au signal d'erreur jusqu'au moment de la coïncidence où le bistable s'arrête et la rampe retourne à zéro.

L'électro-vanne de régulation s'ouvre donc entre l'ouverture et l'arrêt du bistable, c'est-à-dire pendant le temps T proportionnel à l'écart de température effectif et imposé (voir fig. 5).

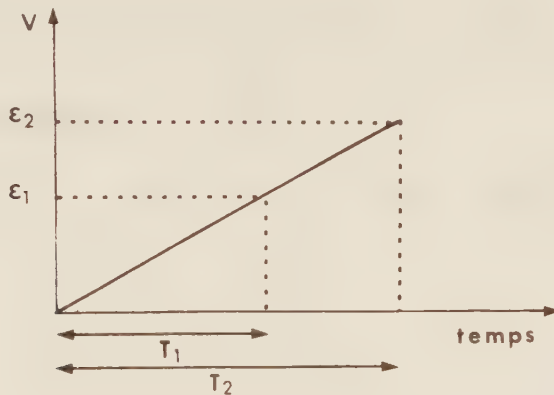


Figure 5

La stabilité maximale de régulation obtenue est de $0,1^\circ$.

Cet ensemble cryostatique a été utilisé lors des séries de mesures (a), (c), (e) et (f) (voir paragraphe I.5.1).

I.3.b. - Le four.

Il est représenté sur la figure 6. Il est constitué d'un cylindre extérieur en acier inoxydable refroidi par une circulation d'eau. Les deux

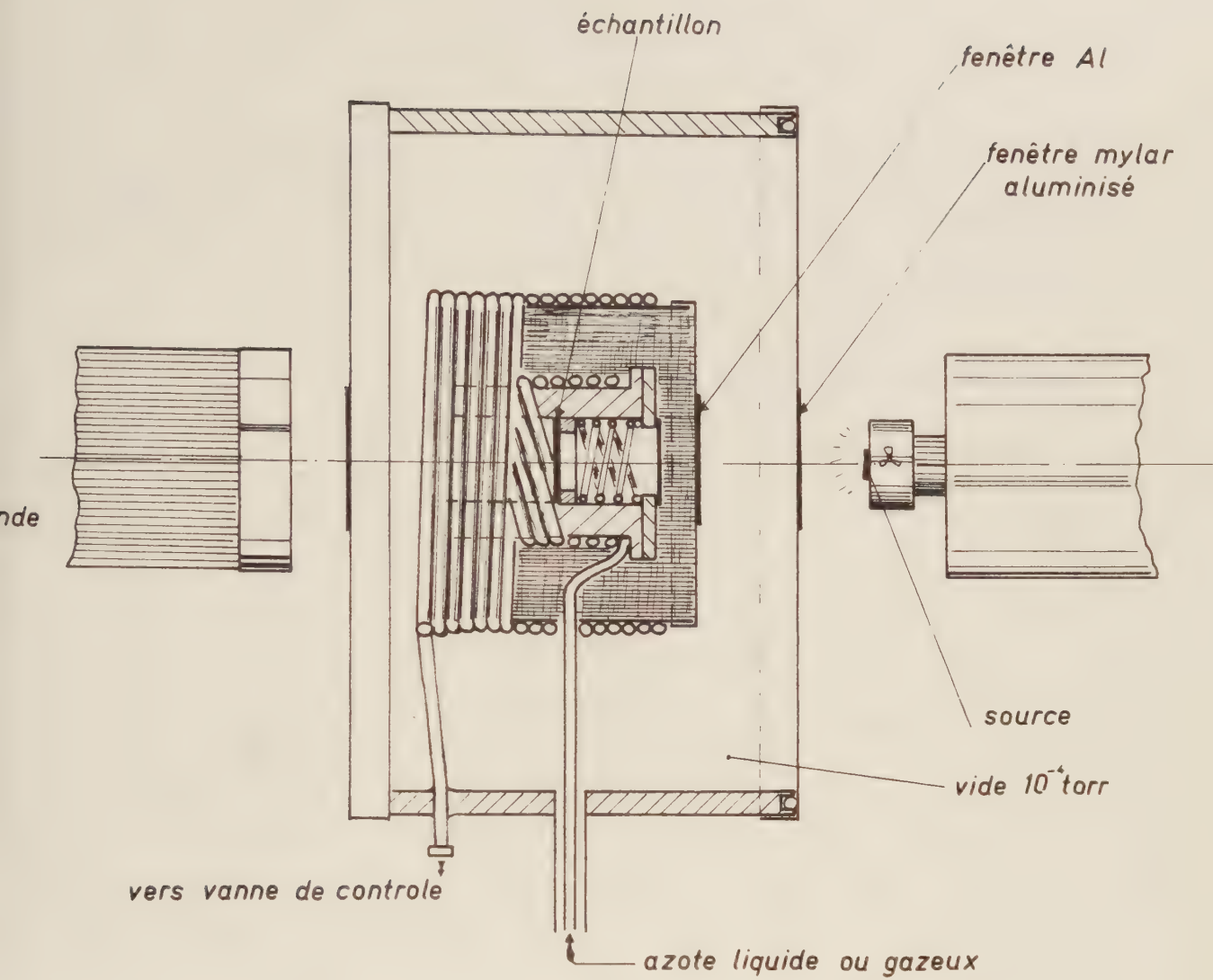


Figure 3

Le cryostat

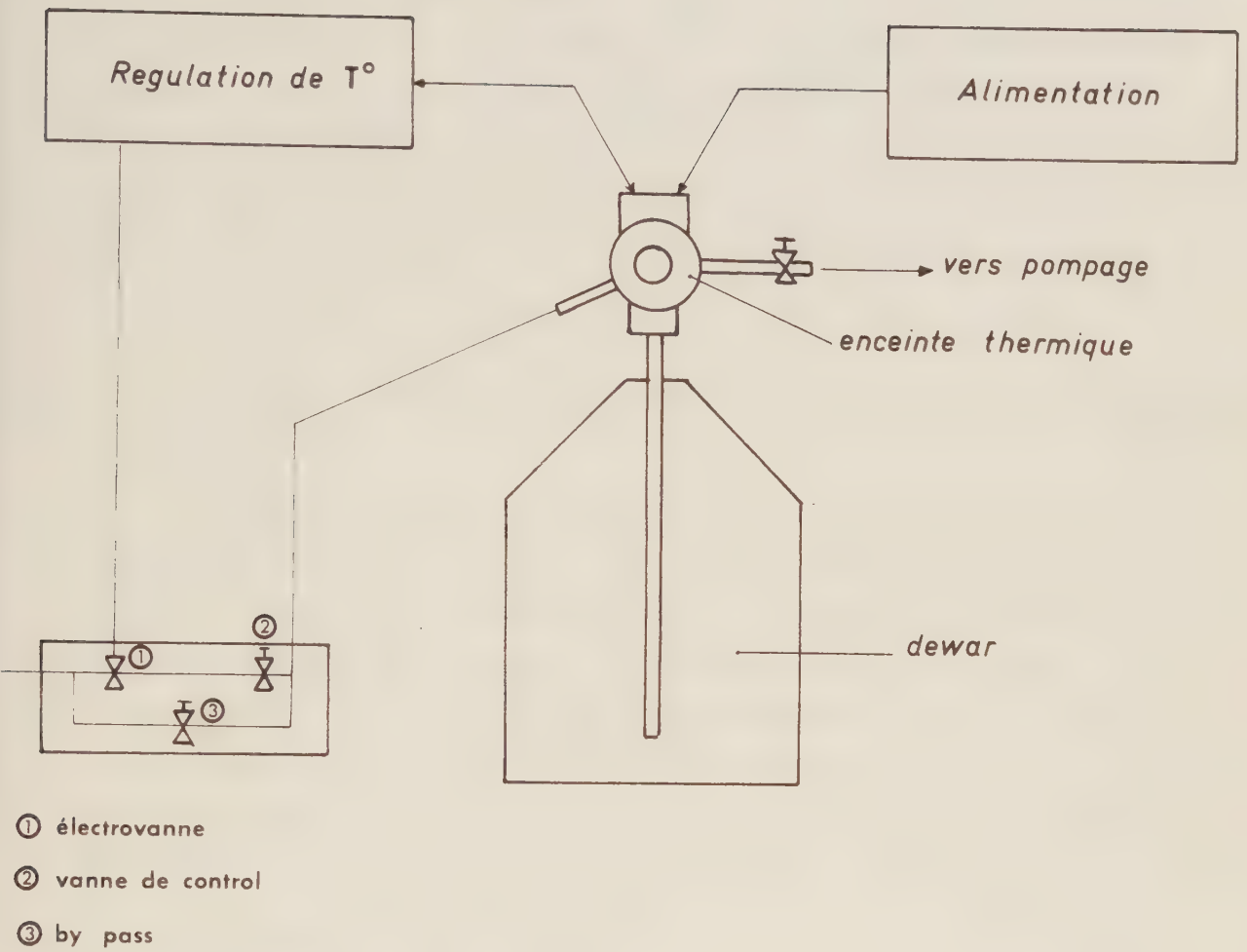


Figure 4

L'ensemble de mesure 80 K - 400 K

flasques supérieure et inférieure, également refroidies par circulation d'eau, comportent deux fenêtres de Beryllium. Ces fenêtres sont recouvertes d'une feuille mince d'aluminium fixée sur les flasques par un encadrement en acier inox ; elles tiennent lieu de bouclier thermique tout en atténuant la rayonnement à 6,4 keV qui accompagne l'émission résonnante de la source Mössbauer. Des joints toriques placés entre les flasques et la paroi latérale assurent l'étanchéité et permettent l'obtention d'un vide de 10^{-6} Torr. L'élément intérieur du four est réalisé en nitrure de bore perméable aux photons γ , sur lequel est bobinée la résistance chauffante. Celle-ci est constituée de fil de 25/100 en molybdène.

L'absorbant est placé dans une capsule de nitrure de bore au centre de l'enroulement.

La température au cours de l'expérience est repérée à l'aide du thermocouple chromel - alumel TC_1 et enregistrée sur Graphispot. La régulation se fait grâce à un amplificateur différentiel qui compare la différence de potentiel du thermocouple de régulation TC_2 par rapport à la soudure froide (fig. 7) à une tension de référence ajustable. Suivant le signe de cet écart amplifié, le circuit de puissance est ouvert ou fermé. De plus, le débit du circuit de puissance est modulé par des impulsions rectangulaires dont l'amplitude et la fréquence augmentent avec cet écart.

Ce four est d'une inertie thermique très faible et peut monter jusqu'à 1100°C .

Les variations de température enregistrées au cours d'une manipulation ont été inférieures au $^\circ$ (et même souvent au $1/2^\circ$) quelle que soit la gamme de température, et ceci pour toute la durée de la manipulation.

Cette stabilisation de température est nécessaire pour les mesures d'effet Döppler du 2nd ordre et pour les mesures de largeur de pic afin d'éviter au mieux tout élargissement dû aux fluctuations de température.

Cet ensemble de mesure haute température a été utilisé lors des séries de manipulations (b) et (d) (voir paragraphe I.5.1).

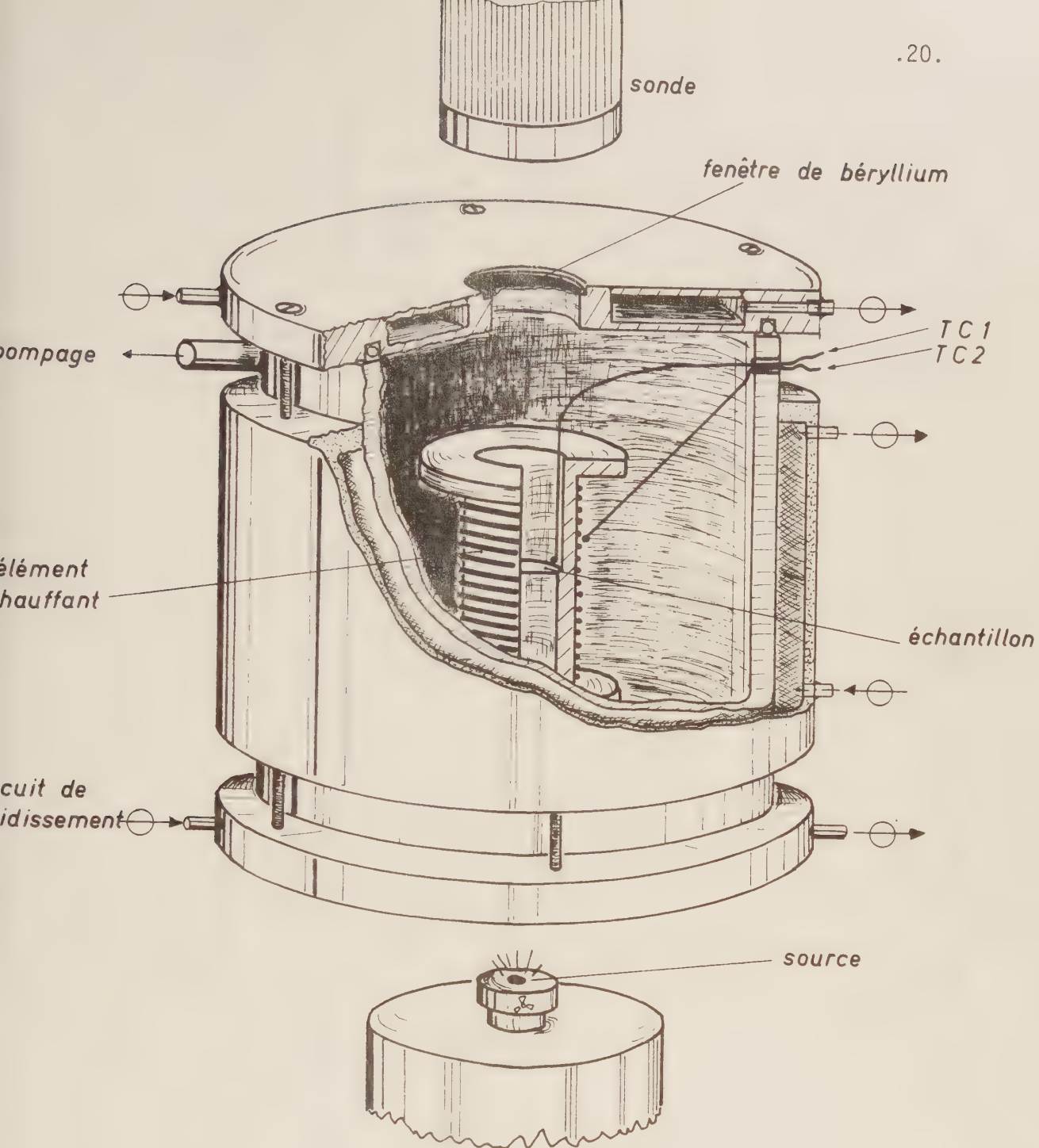


Figure 6

Le four

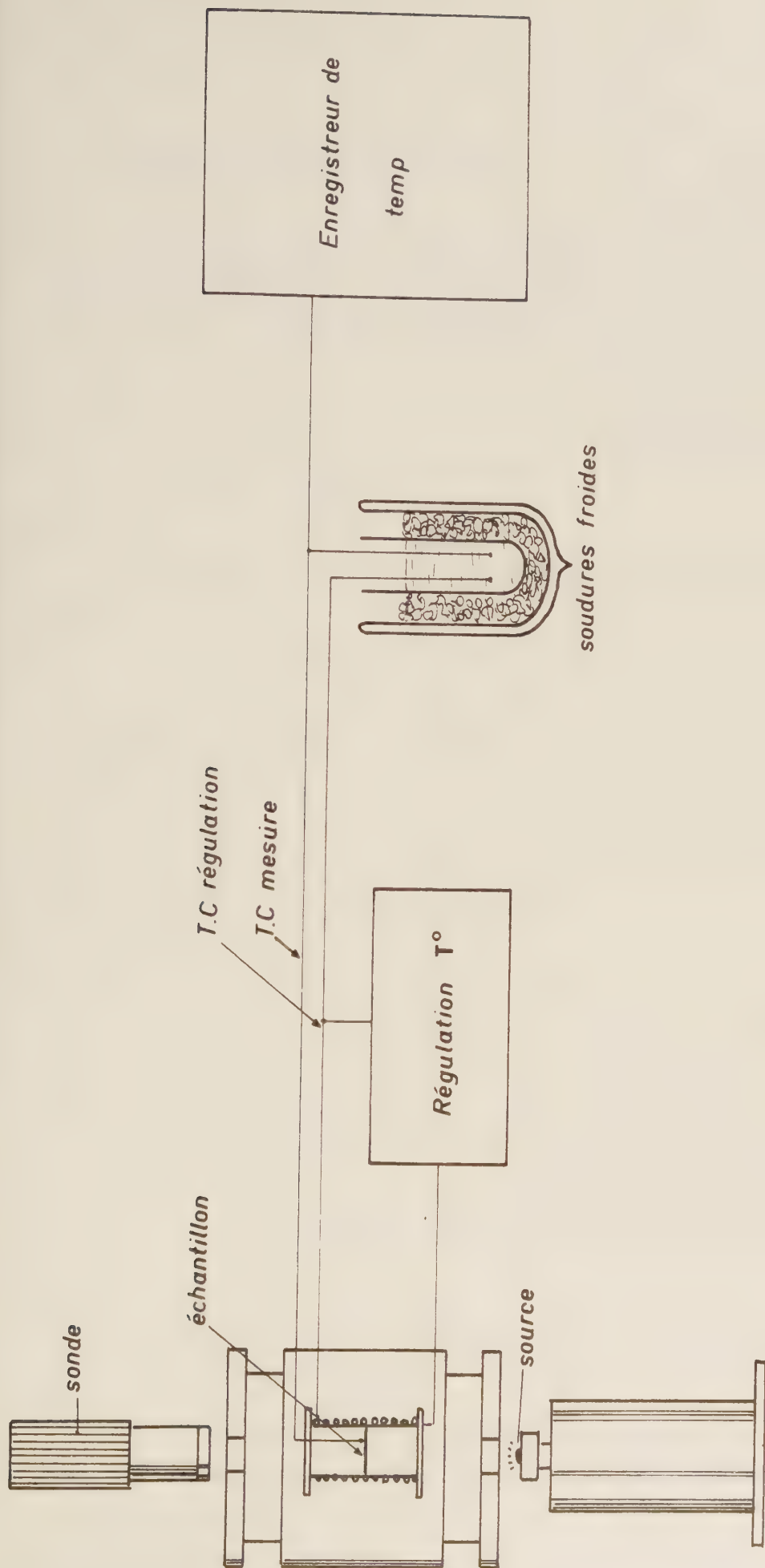


Figure 7

L'ensemble de mesure 300 K - 1300 K

I.3.c. - Le cryostat - four.

Cet accessoire a été rendu nécessaire par les expériences réalisées sous champ magnétique à température variable. Il est décrit sur la figure 8 et est essentiellement constitué d'une barre de cuivre (a) plongeant sur une hauteur constante dans de l'azote liquide ; le porte-échantillon en laiton (b) est brasé sur cette barre de cuivre qui supporte un double enroulement inversé de thermocoax (c) permettant d'élever la température sans avoir à modifier les conditions d'observation de l'échantillon pendant toute une série de spectres Mössbauer.

Ce montage est entouré d'une enveloppe en acier inoxydable comportant :

- une sortie vers le pompage secondaire (10^{-6} Torr) et primaire ;
- une sortie vers la source de frigories : celle-ci est un simple vase Dewar très profond, de grande contenance et dont le niveau d'azote liquide est maintenu constant (entre deux niveaux d'altitude réglable) par remplissage automatique. La réunion enveloppe inox - barre de cuivre se fait par un soufflet (d) dont le rôle est d'absorber les différences de dilatation lors de la mise en froid ;
- une flasque de sortie qui comporte :
 - les passages du fil chauffant (e) vers l'alimentation régulée,
 - le passage du thermocouple (TC) dont la soudure chaude est logée dans le porte-échantillon et dont le contact est amélioré avec de la pâte à l'argent,
 - une vis en inox de centrage (f) et solidaire du porte-échantillon et de la barre de cuivre horizontale, afin de permettre le démontage de ceux-ci lors de la mise en place de l'échantillon,

Cette flasque de sortie est partiellement isolée du porte-échantillon proprement dit par une perle d'alumine (g).

- une autre flasque de sortie est prévue dans le but de désolidariser la barre de cuivre horizontale de la verticale au moment du démontage de l'échantillon.

Heintz

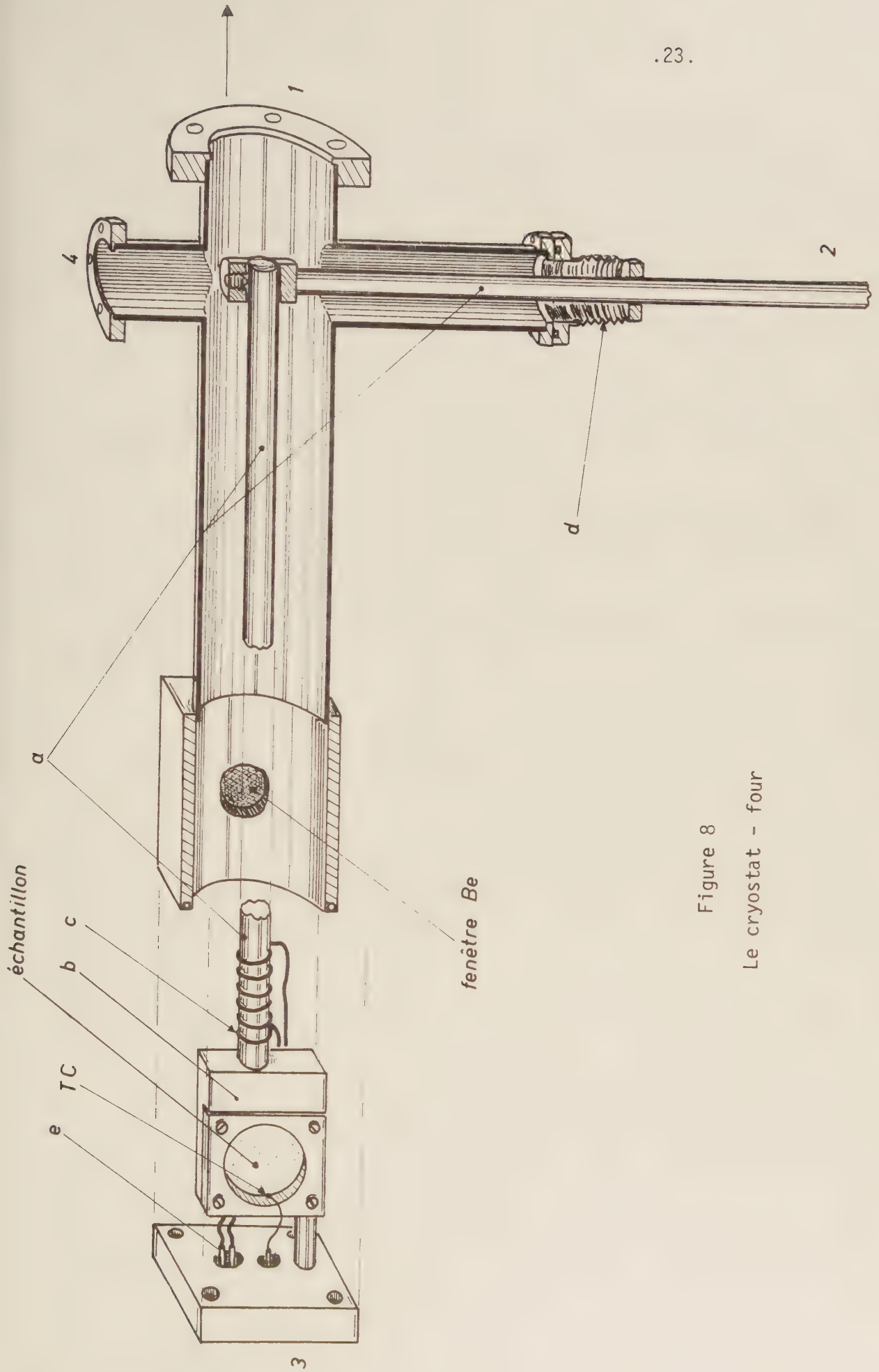


Figure 8
Le cryostat - four

●● deux fenêtres de beryllium de part et d'autre de l'échantillon (fig. 8) avec joints d'indium pour l'étanchéité au vide de l'enveloppe inox. A ce niveau, la chambre de mesure est extérieurement rectangulaire et de dimensions compatibles avec celles de l'entrefer de l'électro-aimant utilisé.

La température est enregistrée durant toute l'acquisition des spectres.

La mise en température depuis l'ambiante jusqu'à la température limite inférieure, soit -145°C , se fait en une heure environ.

La variation de température consécutive à la variation de niveau du liquide réfrigérant (le remplissage a été réglé pour s'effectuer environ toutes les trois heures) est inférieure à 2° à -145°C .

La variation de température lors de l'utilisation en four ne dépasse pas $\pm 1^{\circ}$ à 200°C .

I.3.d. - Les mesures sous champ magnétique.

Elles ont été réalisées à l'aide du même appareillage Mössbauer que les autres séries de manipulations, mais équipé d'écrans magnétiques en μ métal, et d'un électro-aimant classique à refroidissement à eau, fournissant un champ magnétique maximal d'environ 8kOes pour un entrefer de 42 mm (voir schéma général figure 9).

Le cryostat-four précédent (paragraphe I.3.c) est placé dans cet entrefer, avec axe d'observation horizontal.

Dans ces conditions, le champ magnétique obtenu sur l'échantillon est de $6,58\text{ kOes}$ à $0,3\text{ kOes}$ près (correspondant à une variation du courant régulé alimentant les bobines de $0,1\text{ A}$ à 8 A). Ces valeurs du champ magnétique sont obtenues soit par un étalonnage direct à l'aide d'un gaussmètre, soit par spectrométrie Mössbauer à partir du spectre sous champ d'un échantillon de fer naturel.

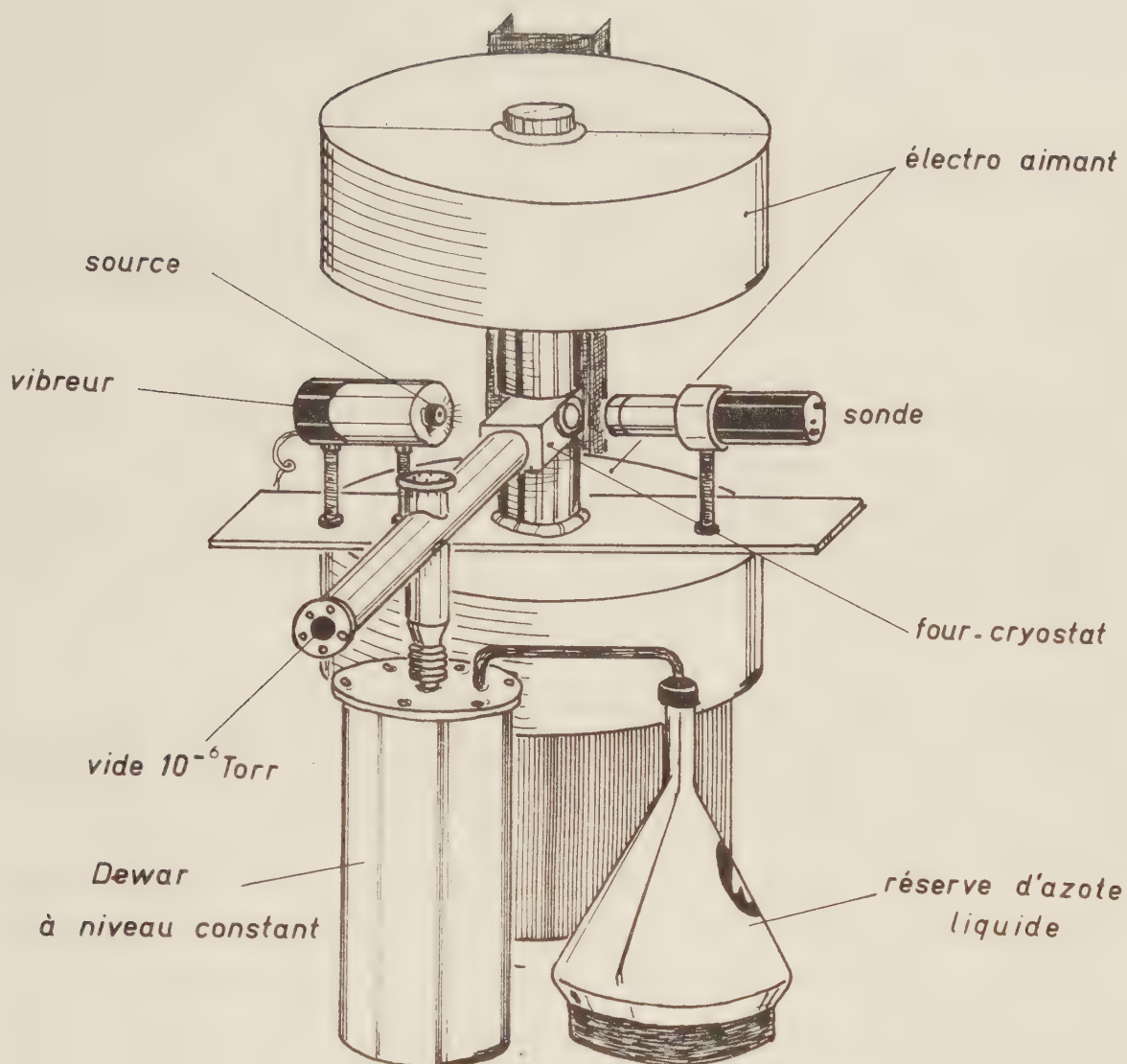


Figure 9

Schéma d'ensemble pour les mesures
sous champ magnétique

I.4. - CONTROLE DE LA QUALITE DES SOLUTIONS SOLIDES.

a) Au stade de la préparation du barreau d'alliage au four à induction, la mesure des aires relatives des pics Mössbauer de deux lames d'alliages découpées à la scie à étinceler montrent que la variation de concentration en fer n'excède pas 20 % d'un bout à l'autre du barreau d'alliage.

b) Dans la préparation des alliages dilués (240 ppm), la méthode des cycles successifs d'"écrouissage-recuit" (14) nous a permis d'obtenir la mise en solution solide correcte d'une forte concentration de fer dans ces alliages (la limite de solubilité est de 260 ppm à 655°C). Les spectres Mössbauer obtenus aux différentes étapes de ce traitement (fig. 10) en montrent l'efficacité : la lame d'alliage final donne essentiellement un pic Mössbauer, très fin, (de largeur inférieure ou égale à celle d'un spectre d'une feuille de fer naturel de 25 μm) ce qui prouve un environnement cubique unique des impuretés de fer, caractéristique de la solution solide homogène. La teneur en fer de ces alliages est contrôlée par la méthode du dosage par activation, ceci dans le cas des échantillons à trempe "lente".

La concentration en fer des échantillons à trempe "rapide" (100 μm) a été évaluée à 180 à 200 ppm (voir p. 10) par des mesures de résistivité à la température ambiante et à la température de l'azote liquide.

c) Dès que la concentration en fer augmente, l'aspect du spectre change totalement et la méthode des cycles écrouissage-recuit doit être conduite soigneusement pour obtenir le pic fin de la solution solide.

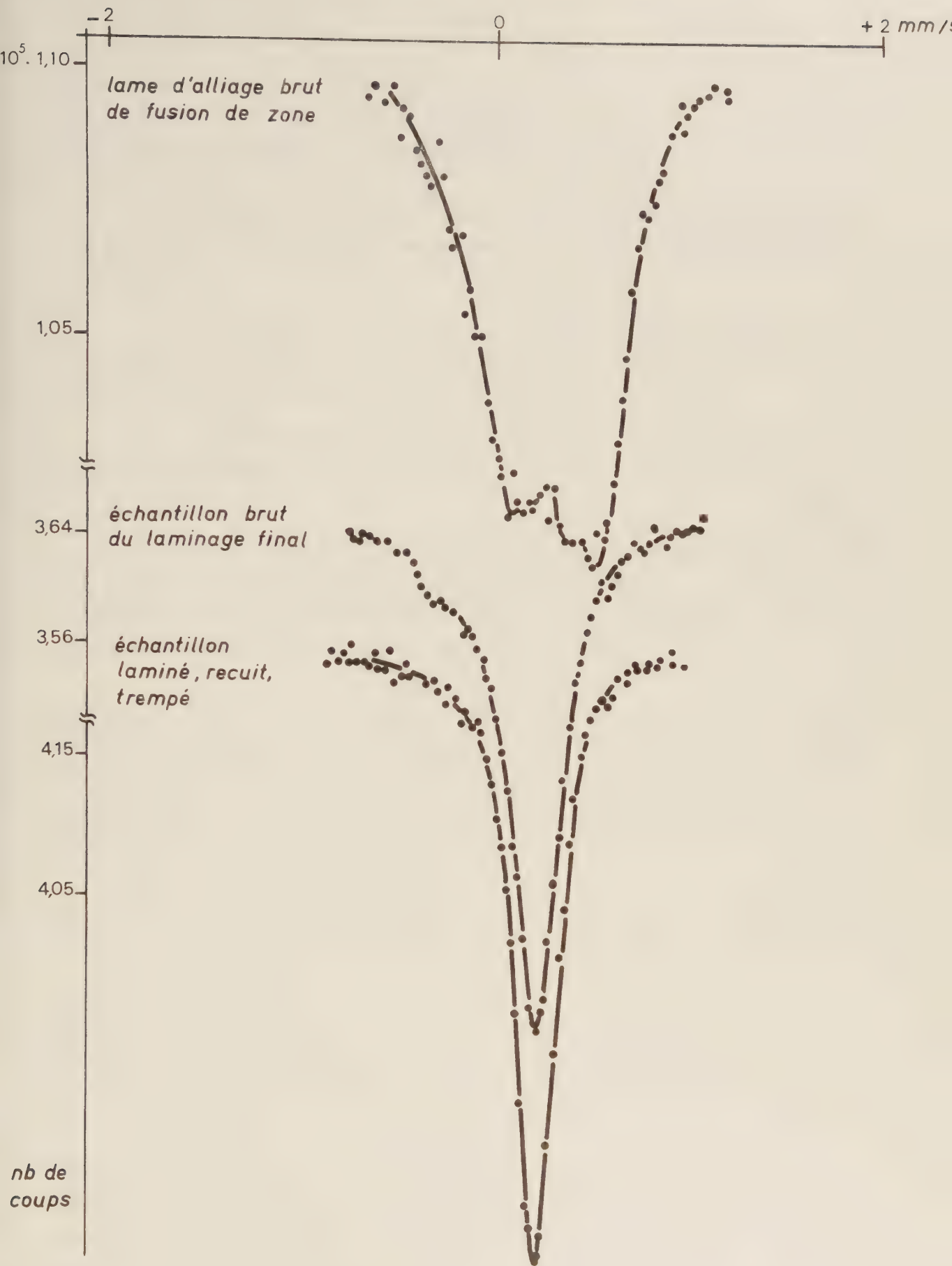


Figure 10

Evolution du spectre en fonction du traitement métallurgique

I.5. - DESCRIPTION DES SERIES DE MESURES.

Les différents échantillons décrits précédemment ont été utilisés comme suit pour plusieurs séries de mesures qui vont être décrites dans ce paragraphe :

- étude de la coalescence des défauts trempés, des propriétés dynamiques de l'impureté de fer (50) et de ses propriétés électroniques sous champ magnétique à partir des alliages les plus dilués ;
- étude du phénomène de "clustering" et de précipitation (51) à partir d'alliages plus concentrés et à teneur en fer variable.

★ - L'étude des propriétés dynamiques de l'impureté et l'étude des défauts secondaires ont été menées corrélativement sur les échantillons dilués soit de 0,7 mm d'épaisseur, soit de 100 μ m d'épaisseur (trempe plus rapide) durant les six séries de mesures suivantes.

Série (a) - Sur un échantillon brut de trempe, des observations ont été faites à des températures croissantes, depuis la température initiale de l'azote liquide jusqu'à une température au-dessus d'une anomalie dans le comportement des spectres, après laquelle l'échantillon a été à nouveau porté à la température de l'azote liquide.

Ceci a été suivi de nouvelles observations dans le domaine de température où l'anomalie avait été observée (source à matrice de cuivre).

Série (b) - Sur les échantillons étudiés dans la série (a) et vieillis trois semaines à la température ambiante, des observations ont été effectuées à différentes températures jusqu'à 540 K (source à matrice de cuivre).

Série (c) - Sur un échantillon nouvellement trempé puis recuit pendant environ 1 heure à 450 K (au-dessus de la température de l'anomalie), des observations ont été faites à des températures croissant de la température ambiante jusqu'à 400 K (source à matrice de cuivre).

Série (d) - Sur l'échantillon étudié lors de la série (c) puis vieilli cinq mois à la température ambiante, des observations ont été menées à différentes températures jusqu'à 600 K (source à matrice de chrome).

Pour ces quatre séries de mesures, nous avons utilisé les échantillons épais (0,7 mm).

Les deux séries d'observations suivantes ont porté sur les échantillons trempés rapidement (100 μ m d'épaisseur).

Série (e) et Série (f) - L'échantillon nouvellement trempé et conservé dans l'azote liquide a été étudié à des températures croissantes depuis celle de l'azote liquide jusqu'à 673 K, chaque spectre effectué à la température considérée (série e) étant suivi d'un spectre à la température de l'azote liquide (série f) (sources à matrice de palladium).

☆ - Les observations sous champ magnétique et température variables ont été faites sur des échantillons d'alliage dilué, d'épaisseur optimale pour l'observation Mössbauer par transmission, soit 0,7 mm, en respectant les séquences suivantes (source à matrice de rhodium) :

- spectre à la température ambiante, sans champ, avec champ
- spectre à basse température - 145°C, sans champ, avec champ
- spectre à haute température 200°C, sans champ, avec champ
- spectre à température ambiante, sans champ
- spectre avec champ à - 145°C, à 200°C.

☆ - L'étude de la dispersion du fer a été faite sur des échantillons de concentration variable en fer, 0,024 % , 0,5 % , 1 % , 2 % , 3 % et 4 % . Ils ont été observés bruts de trempe à la température ambiante et à la température de l'azote liquide.

L'alliage à 3 % at de fer a été de plus observé après un recuit de 5 minutes à 300°C et après un recuit de 24 heures à cette même température.

La source utilisée est une source à matrice de Palladium.

CHAPITRE II

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

II.1. - ETUDE DES ALLIAGES DILUES.

Par souci de clarification et facilité de langage, un numéro de nomenclature a été attribué à chaque spectre réalisé. Par exemple b_{17} indique qu'il s'agit du 17ème spectre réalisé sur un échantillon donné et que ce 17ème spectre fait partie d'une série de mesures du type (b) ; les séries de mesures du même type sur des échantillons différents sont repérés par une notation telle que $a_1, a_2, \dots$ et $a'_1, a'_2, \dots$.

II.1.a. - Alliages dilués à trempe "lente".

☆ - Spectres. Tableaux. Courbes.

Les spectres obtenus conservent une allure grossièrement inchangée dans tout le domaine de température. Au niveau de l'examen précis (quelques spectres, avec leurs numéros de nomenclature sont tracés à la figure 11), il apparaît clairement qu'il existe une certaine évolution qui doit être analysée en détail.

Les tableaux I et II rassemblent les données numériques essentielles tirées des différents types d'observations Mössbauer réalisées : le tableau I résulte de l'analyse des spectres en un pic unique plus ou moins élargi tandis que le tableau II rend compte d'une tentative d'interprétation des élargissements importants par l'existence d'un effet quadrupolaire 2ϵ .

Les tableaux I et II comportent des colonnes indiquant, outre les grandeurs résultant de l'analyse numérique directe des spectres (position, largeur et intensité des pics), celles qui peuvent en être déduites assez simplement (f , $-\log f$, : la fraction d'effet sans recul et le coefficient Debye-Waller, ΔS l'effet Doppler du 2nd ordre).

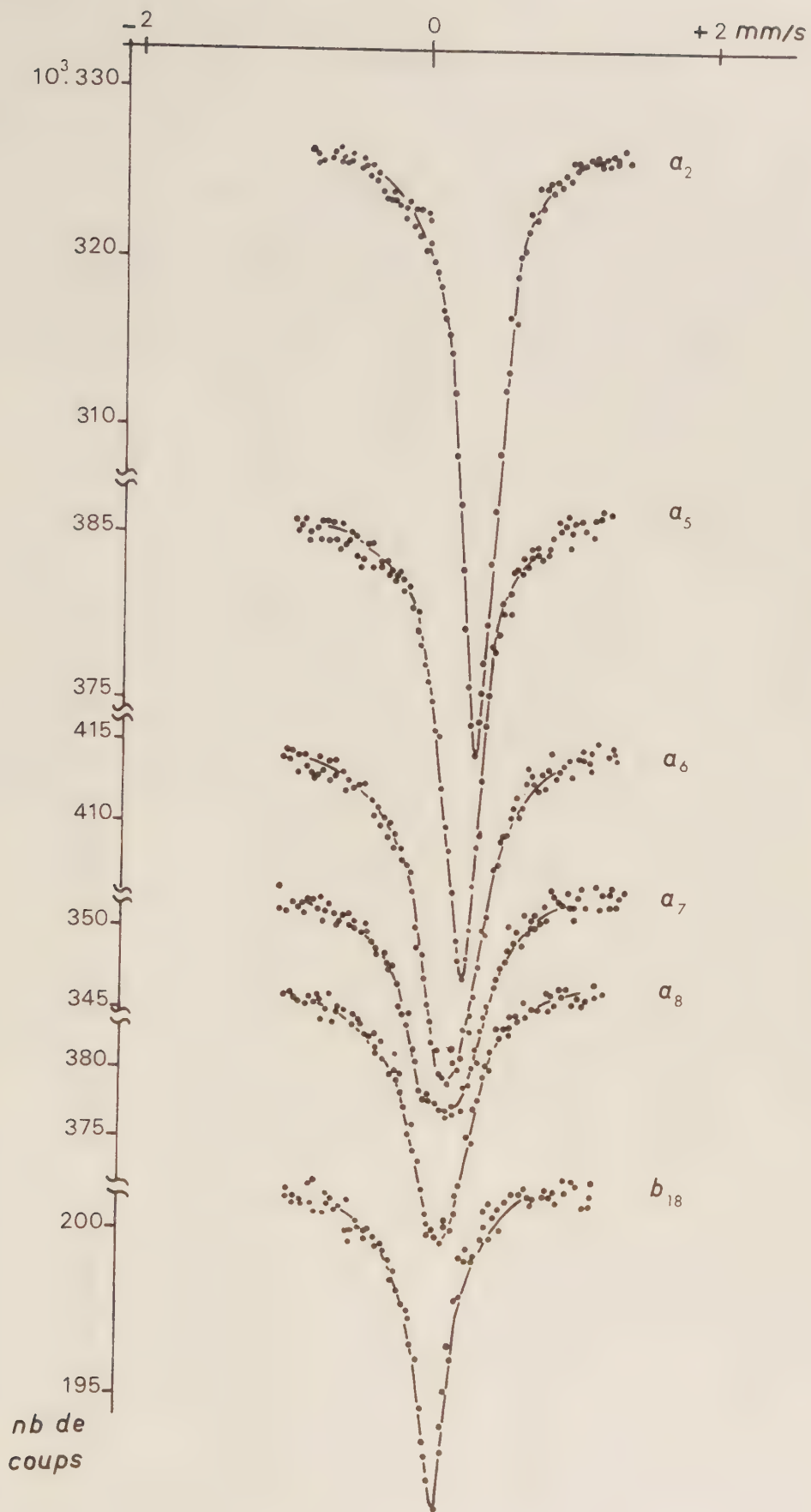


Figure 11

Quelques spectres Mössbauer des séries a et b

a_2 : 140 K ; a_5 : 268 K ; a_6 : 302 K

a_7 : 328 K ; a_8 : 267 K et b_{18} : 541 K

Tableau I

N°	T (K)	δ (mm/sec)	Γ (mm/sec)	ΔS (mm/sec)	f	- log f
a ₁	94.8	0.555	0.162	0.084	0.802	0.22
a ₂	140	0.522	0.152	0.118	0.79	0.33
a ₃	178	0.494	0.157	0.145	0.664	0.41
a ₄	226	0.449	0.152	0.190	0.592	0.52
a ₅	268	0.416	0.162	0.224	0.554	0.59
a ₆	302	0.338	0.252	0.302	0.472	0.75
a ₇	327.7	0.321	0.310	0.318	0.463	0.77
a ₈	367.5	0.274	0.226	0.366	0.419	0.87
a ₉	93.7	0.547	0.210	0.093	0.620	0.48
a ₁₀	328	0.336	0.173	0.304	0.421	0.86
a ₁₁	377	0.280	0.169	0.360	0.395	0.93
a' ₁	83	0.566	0.138	0.074		
a' ₂	130.7	0.534	0.134	0.106		
a' ₃	141.7	0.532	0.138	0.108		
a' ₄	172.4	0.507	0.129	0.133		
a' ₅	206.5	0.478	0.129	0.162		
a' ₆	241.6	0.441	0.134	0.199		
a' ₇	233.6	0.444	0.125	0.196		
a' ₈	264.8	0.404	0.129	0.235		
a' ₉	281.5	0.386	0.129	0.254		
a' ₁₀	286	0.382	0.129	0.258		
a' ₁₁	293	0.372	0.127	0.268		
a' ₁₂	298	0.366	0.137	0.273		
b ₁₂	298	0.407	0.1485	0.233	0.415	0.88
b ₁₃	368.6	0.341	0.2575	0.299	0.371	0.99
b ₁₄	368.1	0.338	0.2205	0.3015	0.402	0.91
b ₁₅	408	0.302	0.190	0.3375	0.336	1.09
b ₁₆	452	0.267	0.165	0.373	0.323	1.13
b ₁₇	498	0.235	0.151	0.405	0.244	1.41
b ₁₈	541	0.210	0.1485	0.4295	0.239	1.43
b ₁₉	298	0.410	0.153	0.2295	0.462	0.77
c ₁₃	298	0.365	0.129	0.274		
c ₁₄	303.5	0.353	0.127	0.287		
c ₁₅	312.5	0.346	0.127	0.294		
c ₁₆	322.4	0.340	0.129	0.300		
c ₁₇	322.4	0.339	0.129	0.301		
c ₁₈	333	0.328	0.131	0.312		
c ₁₉	333	0.333	0.129	0.307		
c ₂₀	333	0.331	0.132	0.308		
c ₂₁	344	0.324	0.127	0.316		
c ₂₂	356	0.314	0.132	0.326		
c ₂₃	376.6	0.291	0.134	0.348		
c ₂₄	82.5	0.561	0.148	0.079		
d ₂₅	343	0.360	0.222	0.279		
d ₂₆	402	0.310	0.238	0.330		
d ₂₇	463	0.264	0.168	0.375		
d ₂₈	523	0.210	0.180	0.429		

Tableau II

N°	T (K)	Position des pics (mm/s)	Intensité relative	Γ (mm/s)	ΔS (mm/s)	δ (mm/s)	2ε (mm/s)
a ₆	302	0.243	0.0265	0.203	0.303	0.337	0.177
a ₇	327.7	0.420	0.0303	0.198	0.328	0.311	0.261
a ₈	367.5	0.181	0.0246	0.175	0.359	0.281	0.167
a ₁₀	328	0.442	0.0281	0.155	0.304	0.336	0.098
b ₁₃	368.6	0.198	0.0255	0.223	0.353	0.286	0.190
b ₁₄	368	0.365	0.0222	0.195	0.338	0.302	0.147
d ₂₅	343	0.288	0.0345	0.194	0.316	0.323	0.162
d ₂₆	402	0.384	0.0347	0.182	0.331	0.308	0.192
		0.191	0.0132				
		0.382	0.0407				
		0.228	0.0155				
		0.376	0.0410				
		0.242	0.0238				
		0.404	0.0566				
		0.211	0.0335				
		0.405	0.0367				

La fraction d'effet sans recul est calculée en admettant que f est proportionnel à l'aire A située sous le pic résonnant, pour un échantillon donné, soit :

$$f = \chi A \quad \text{ou} \quad -\log f = -\log A - \log \chi$$

On trace alors la courbe $-\log A$ en fonction de T qui représente la courbe $2W(T)$ à une translation près sur l'axe des ordonnées. On détermine le zéro de cet axe en cherchant à ajuster la partie basse température de $-\log A(T)$ avec les valeurs théoriques fournies par un modèle de Debye, comme nous l'expliquerons un peu plus loin. Cette méthode conduit à la valeur $f = 0,52$ à la température ambiante, proche de celle (0,54) déterminée directement par ailleurs (52). L'effet Döppler du 2nd ordre, ΔS , est égal à $\frac{1}{2c} \langle v^2 \rangle$ (exprimé en mm/s) où c est la vitesse de la lumière dans le vide et $\langle v^2 \rangle$ la vitesse quadratique moyenne de déplacement des atomes résonnants dans le réseau ; ΔS est une fonction de la température qui est comprise dans le déplacement $\delta(T)$ total du spectre et l'on a :

$$\delta(T) = \text{I.S.} + \Delta S_{st} - \Delta S(T)$$

où I.S. est le déplacement isomérique pour l'échantillon étudié par rapport au standard de fer naturel et ΔS_{st} est l'effet Döppler du 2nd ordre à la température ambiante pour le standard de fer naturel. La quantité

$\delta_0 = \text{I.S.} + \Delta S_{st}$ est une constante de l'expérience réalisée, si l'on néglige une variation éventuelle du déplacement isomérique avec la température.

A haute température, l'approximation classique est utilisable, et on peut écrire l'énergie cinétique moyenne par atome résonnant :

$$\frac{1}{2} m' \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k T$$

soit

$$\Delta S(T) = \frac{3}{2} \frac{k T}{m' c}$$

où k est la constante de Boltzmann et m' la masse de l'atome résonnant.

Il en résulte que

$$\delta(T) \longrightarrow \delta_0 - \frac{3 k T}{2 m' c}$$

On constate sur la figure 12b que les points correspondant aux déplacements des spectres à haute température sont bien sur une droite qui coupe l'axe des ordonnées en $\delta_0 = 0,64 \text{ mm/s}$.

Il est alors possible d'obtenir $\Delta S(T)$ dans tout le domaine de température par la relation :

$$\Delta S(T) = 0,64 - \delta(T) \quad (\text{en mm/s})$$

Ce sont les résultats de ce calcul qui figurent dans la dernière colonne des tableaux I et II, et dont on a donné une représentation graphique à la figure 13b. De ces tableaux, on peut encore tirer la figure 14b donnant les variations de $2W = -\log f$, et la figure 15 indiquant comment la largeur des pics varie au cours des différentes séries de mesures.

☆ - Analyse et remarques.

L'ensemble de ces résultats suggère les remarques suivantes :

- coefficient f : lorsque le matériau a un comportement "normal", le coefficient Debye-Waller varie linéairement à haute température. La courbe de la figure 14b indique qu'il y a une décroissance "anormale" et régulière du coefficient f dans tout le domaine de température.
- déplacement total $\delta(T)$: comme il a été dit, la variation de $\delta(T)$ est bien linéaire dans le domaine haute température. Mais alors qu'on attend une pente $\frac{3 k}{2 m' c} = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ mm s}^{-1} \text{ d}^\circ\text{d}^{-1}$, les points expérimentaux sont plutôt sur une droite de pente $8,2 \cdot 10^{-4} \text{ mm s}^{-1} \text{ d}^\circ\text{d}^{-1}$ significativement plus forte. Notons également ici que les valeurs

Précisions sur les notations des figures 12, 13, 14 et 21.

Les double-figures qui suivent : 12, 13, 14 et 21 correspondent :

- aux mesures effectuées sur les échantillons trempés "rapidement" pour la figure sur papier calque, appelée figure a dans le texte ;
- aux mesures effectuées sur les échantillons trempés "lentement" pour la figure sur papier blanc, appelée figure b dans le texte.

Légende commune aux figures 12b, 13b, 14b et 15

- □ : mesures des séries a et b
(1 pic et 2 pics respectivement)
- ▲ △ : mesures des séries a', c et d
- : mesures de Nasu et Murakami (54)

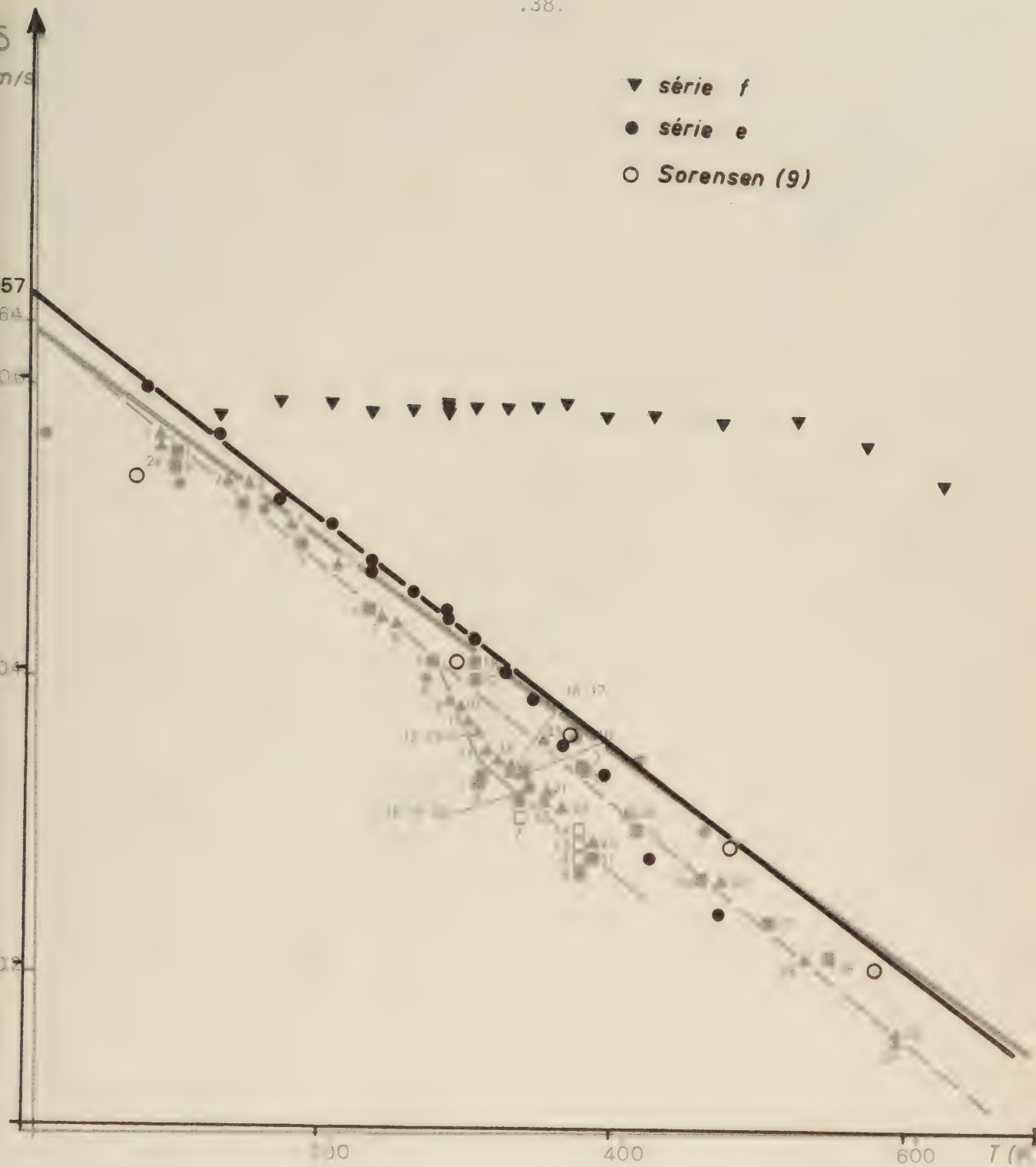
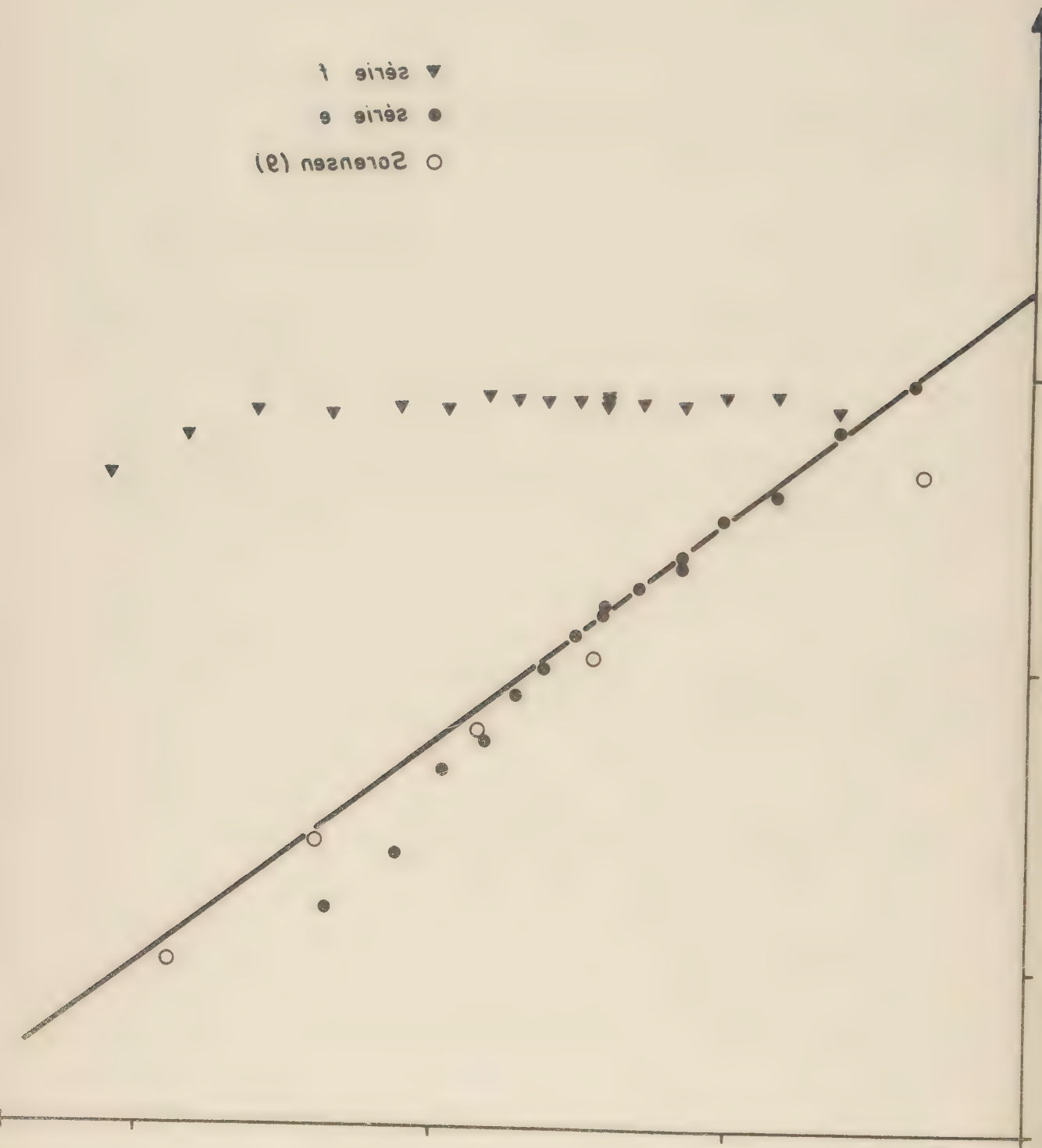


Figure 12

Déplacement total du spectre
(déplacement isomérique + effet Döpler du 2nd ordre en fonction de la température)

- droite de pente $3k/2m'c$
- - - droite expérimentale haute température
- anomalie expérimentale de δ

▼ série 1
● série 2
○ Sørensen (2)



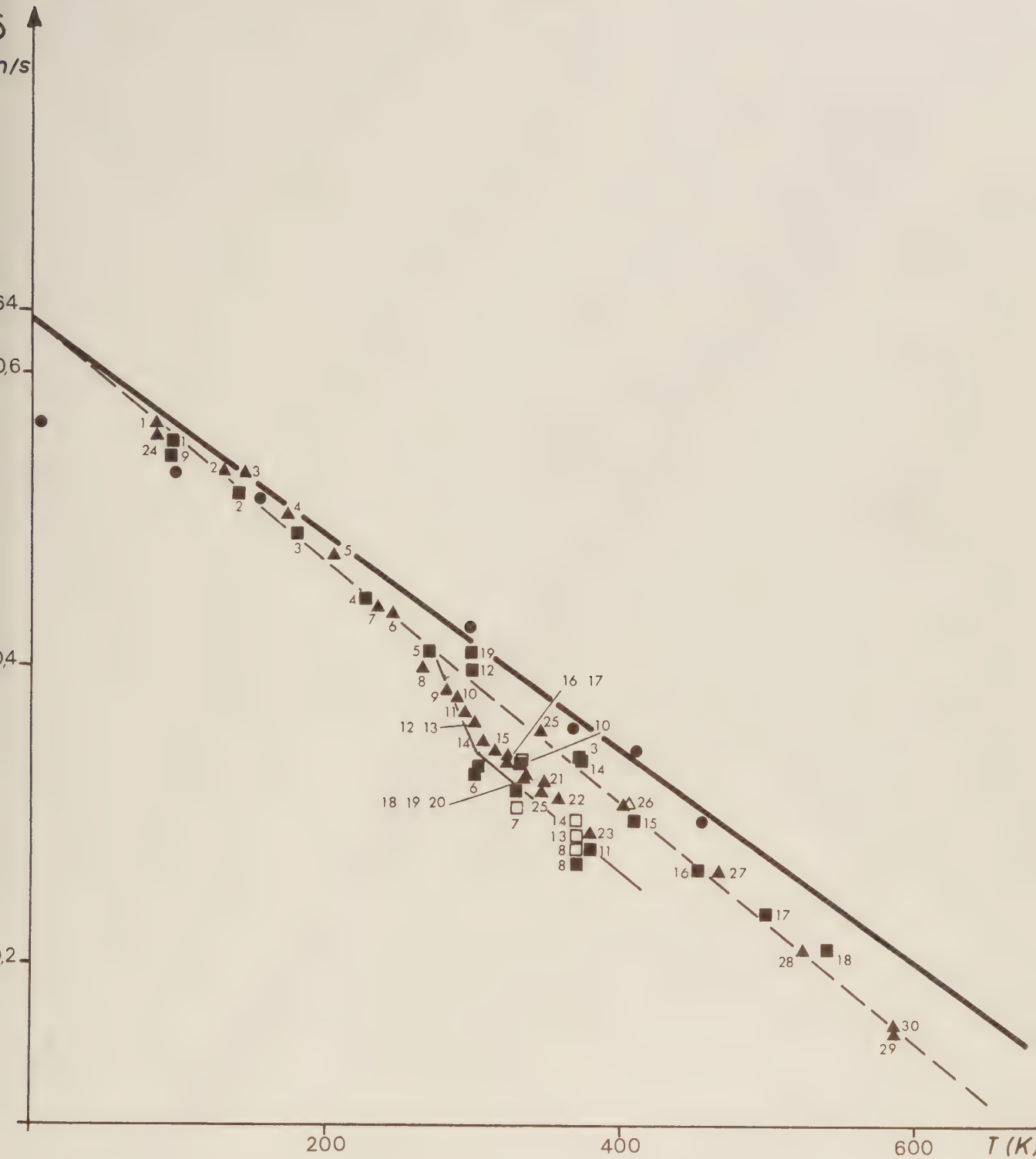


Figure 12

Déplacement total du spectre
(déplacement isomérique + effet Doppler du 2nd ordre en fonction de la température)

- droite de pente $3k/2m'c$
- - - droite expérimentale haute température
- · - anomalie expérimentale de δ

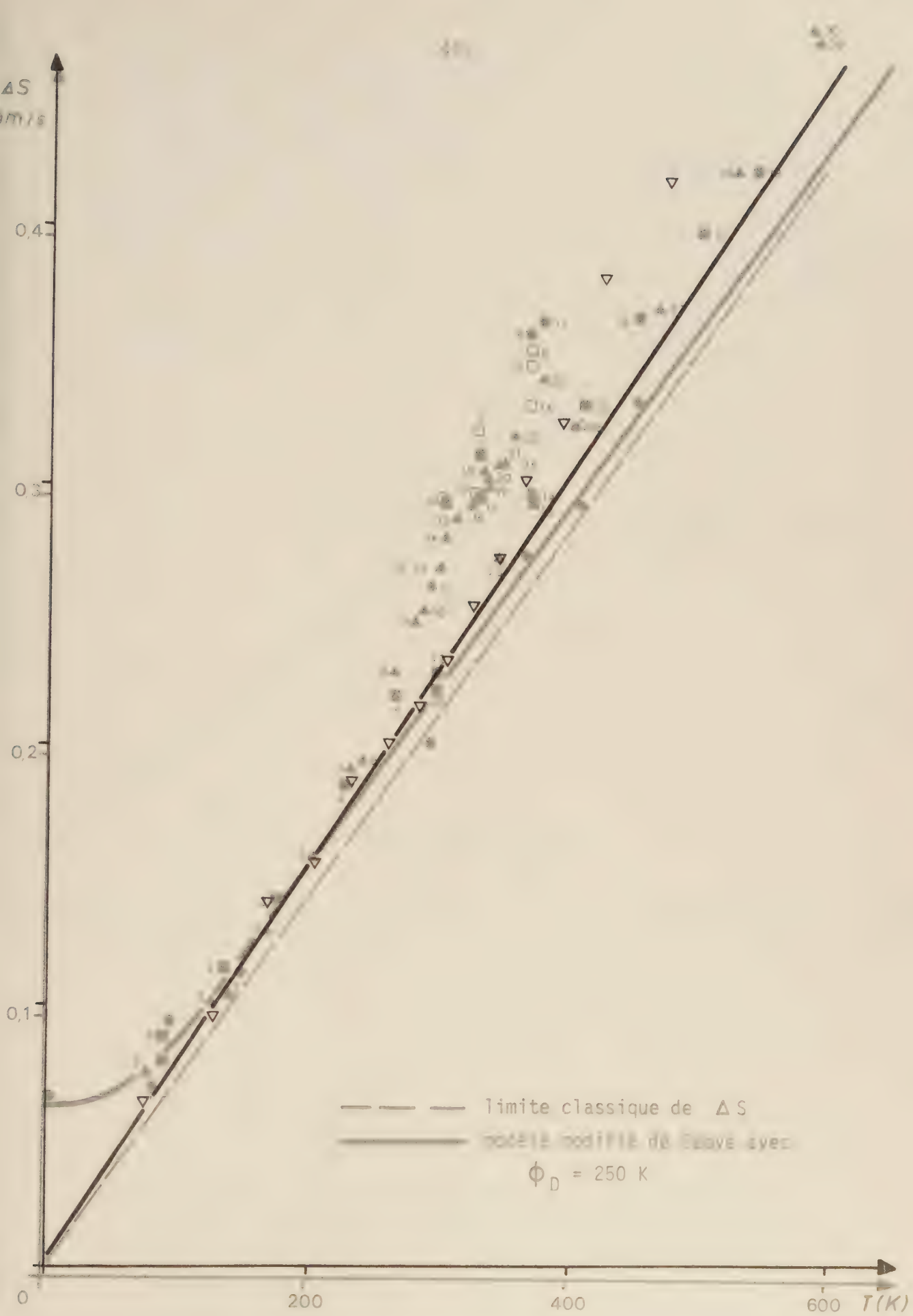
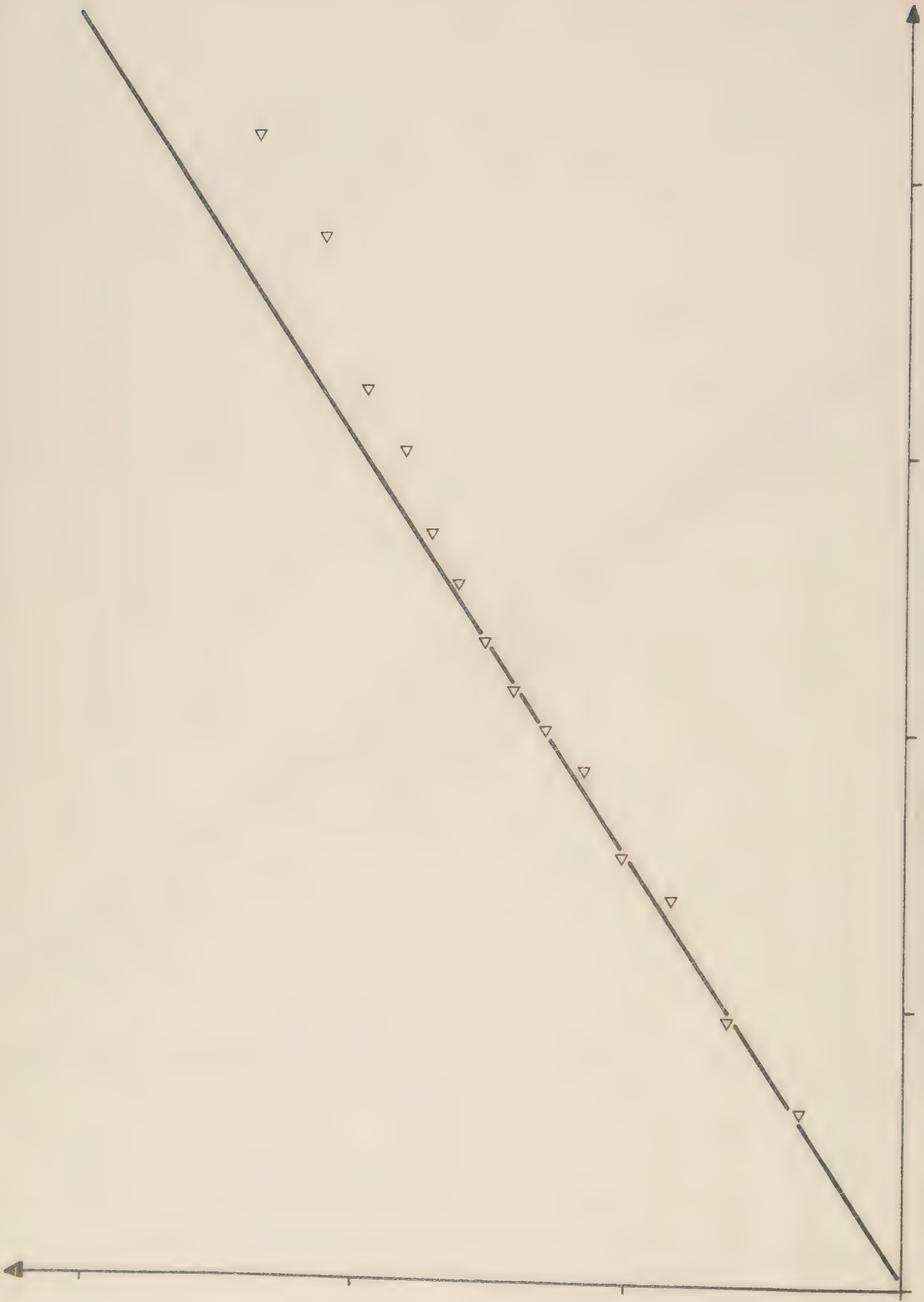
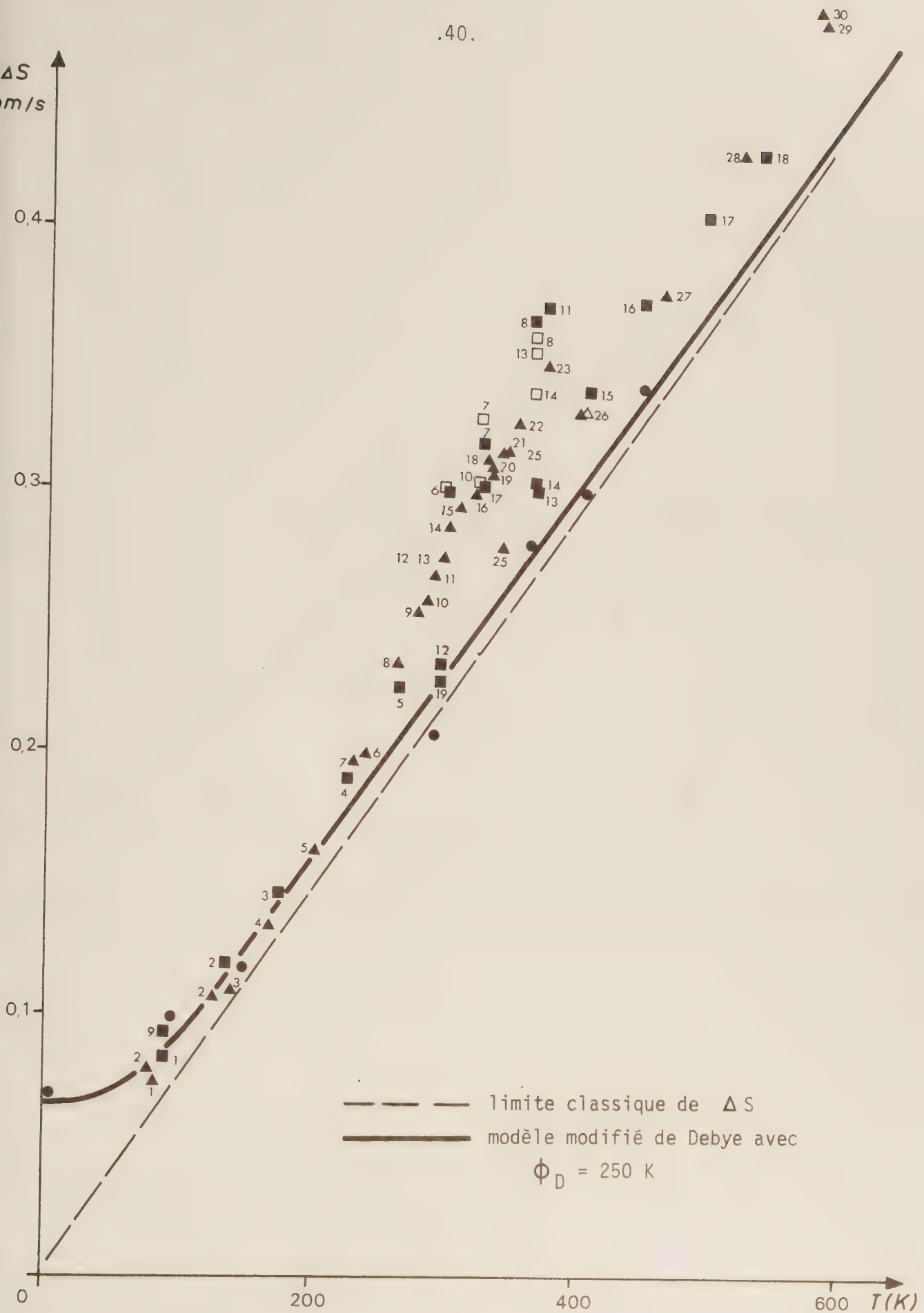


Figure 13

Effet Döppler du 2nd ordre en fonction
de la température





Effet Doppler du 2nd ordre en fonction de la température

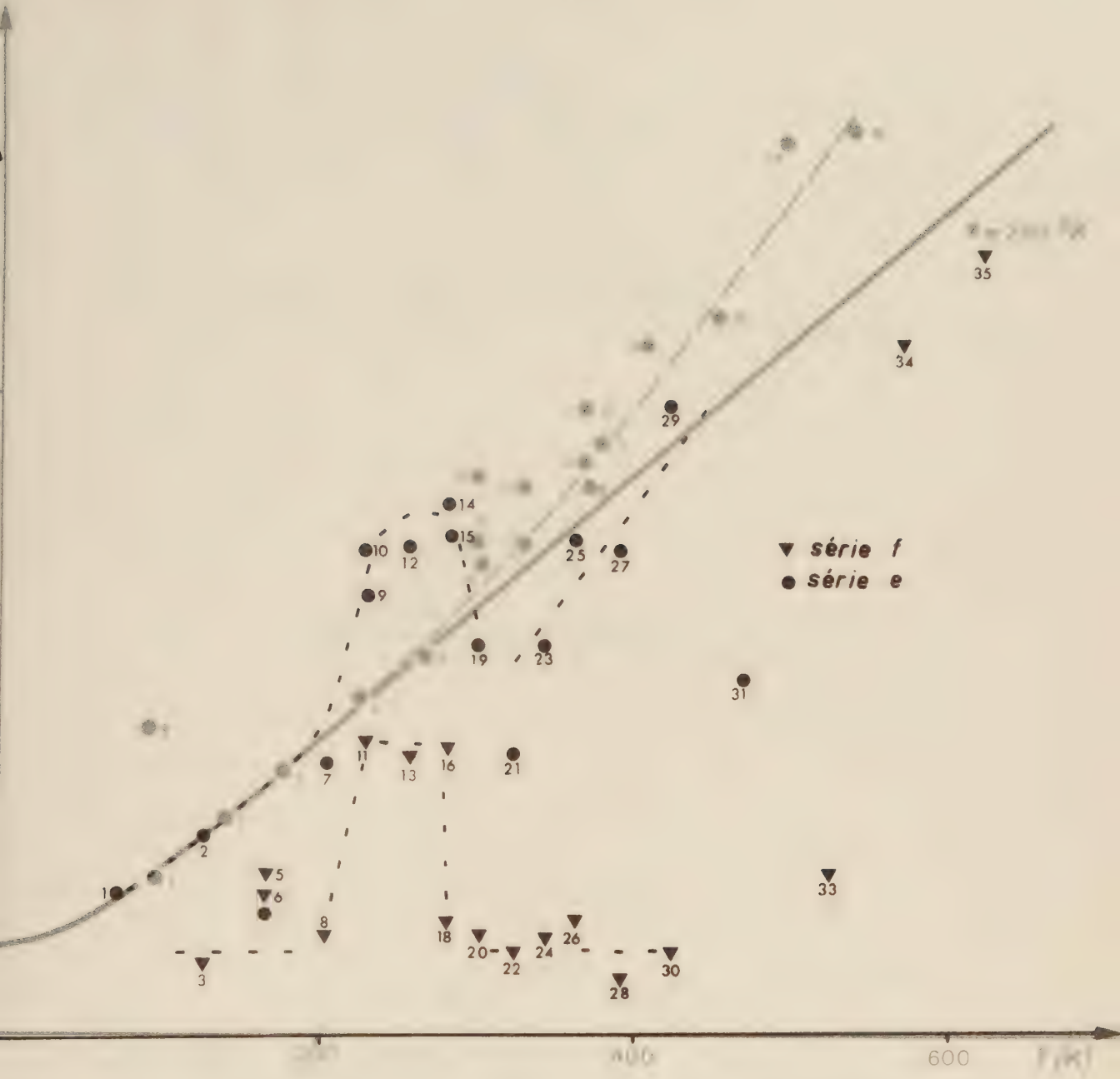


Figure 14

facteur Debye-Waller $2W = -\text{Log } f$
en fonction de la température

— modèle modifié de Debye-Waller avec $\phi_D = 250 \text{ K}$
- - - - - courbe expérimentale

▼ 32

▼ 34

▼ série 1
● série 2

● 31

▼ 33

▼ 30

▼ 28

▼ 29

▼ 24

▼ 25

▼ 20

▼ 18

● 21

▼ 19

▼ 13

▼ 11

● 7

▼ 8

▼ 2

▼ 6

●

▼ 3

● 5

● 1



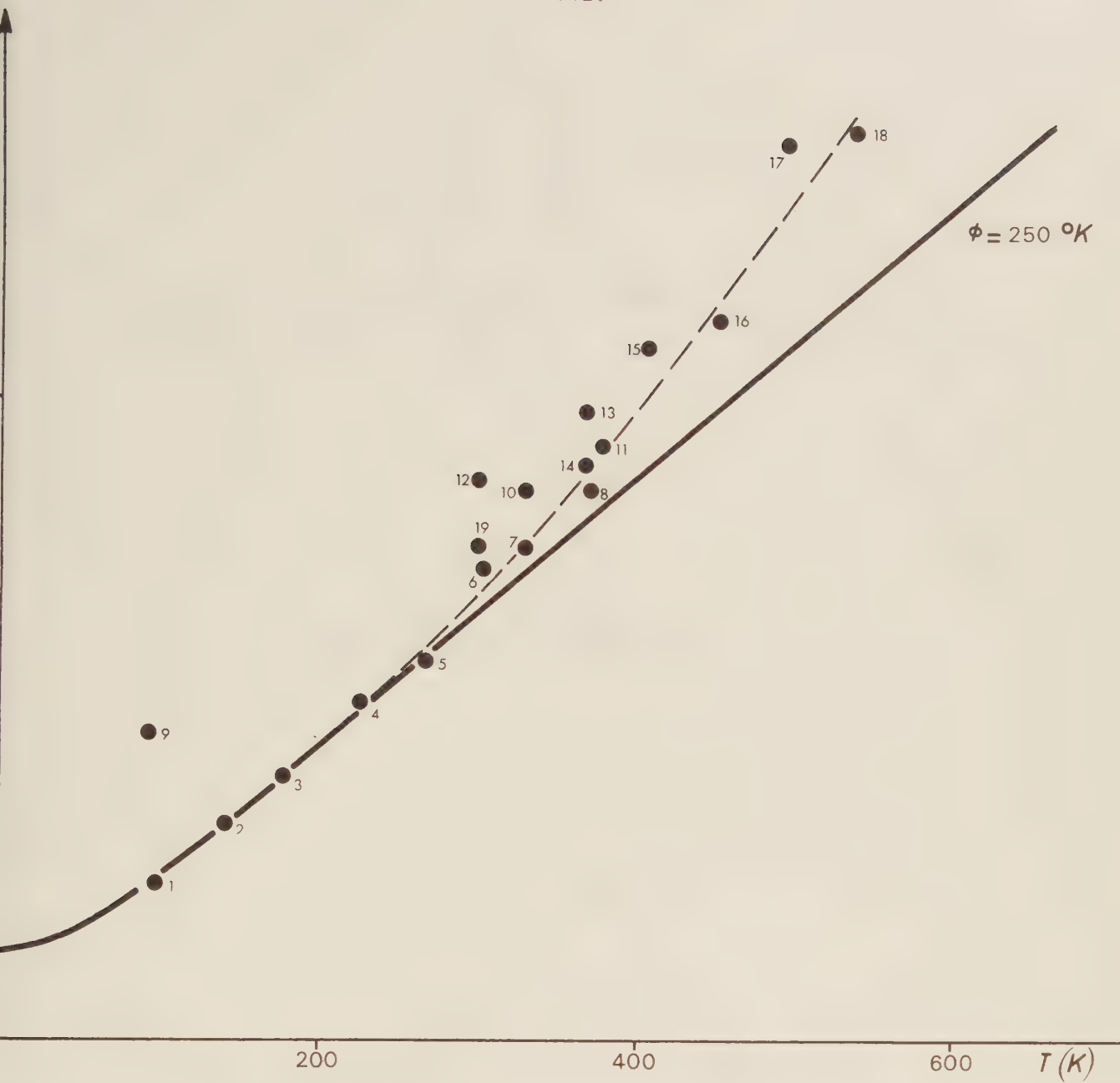


Figure 14

Facteur Debye-Waller $2W = -\text{Log } f$
en fonction de la température

————— modèle modifié de Debye-Waller avec $\phi_D = 250 \text{ K}$
----- courbe expérimentale



Figure 15

Elargissement des pics dans les séries de mesures a, b, c et d

$\delta_0 = 0,64 \text{ mm/s}$ et $\Delta S_{st} = 0,12 \text{ mm/s}$ (53) déterminées pour le fer naturel à 298 K, permettent de donner le déplacement isomérique vrai du fer en solution solide dans l'aluminium, soit

$$\text{I.S.} = \delta_0 - \Delta S_{st} = 0,52 \text{ mm/s (par rapport au fer)}$$

valeur en excellent accord avec les résultats d'autres auteurs (54).

- existence d'une anomalie : Les courbes 12b, 13b et 15 montrent que la position (δ et ΔS) et la forme (Γ) du spectre présentent des variations singulières dépendant à la fois de la température d'observation et de l'histoire de l'échantillon.

Lorsque l'échantillon est fraîchement trempé, δ varie de façon pratiquement linéaire avec T jusqu'à une température voisine de 230 K (a_5) le spectre étant alors un pic non élargi. Ensuite δ diminue plus vite et la courbe $\delta(T)$ présente un "décrochement" croissant, atteignant 0,07 à 0,09 mm/s vers 300 K (a_6) et gardant cette valeur jusque vers 400 K ; puis "le décrochement" semble disparaître et $\delta(T)$ retrouve la loi de variation initiale. Pendant la "phase de décrochement" de $\delta(T)$, on observe un élargissement significatif du spectre, croissant quand le "décrochement" croît (points a_5 , a_6), décroissant dès que le "décrochement" reste constant (points a_7 , a_8). Cette anomalie apparaît moins nettement sur le coefficient f et semble se "tremper" partiellement : l'échantillon placé dans l'azote liquide aussitôt après un spectre à 370 K garde un coefficient f faible, un élargissement significatif mais peu de résidu de déplacement δ (point a_9). Un vieillissement de 10 jours à l'ambiante diminue légèrement l'anomalie de δ et fait pratiquement disparaître l'élargissement (points a_{10} et a_{11}). Si l'échantillon est longuement vieilli à l'ambiante (points b_{12} à b_{19} et d_{25} à d_{30}) puis observé de nouveau à partir d'une température voisine de l'ambiante, il n'existe plus de "décrochement" dans la courbe $\delta(T)$ qui retrouve une variation normale et il apparaît un très faible élargissement en début de série (points b_{13} et b_{14} , d_{24} et d_{25}) vers 370 K. Enfin si un échantillon fraîchement trempé est recuit brièvement vers 450 K (au-delà

de l'anomalie), l'observation ultérieure depuis la température ambiante donne un spectre sans élargissement mais avec un "décrochement" constant de δ (points c_{13} à c_{24}).

L'observation vers les températures plus élevées montre, vers 580 K, une transformation radicale du spectre qui doit alors être analysé en trois pics (d_{29}) : l'un se situe bien dans l'évolution de la solution solide (fig.12b) et les deux autres doivent être attribués à l'apparition d'une nouvelle phase. Le tableau III permet de comparer les paramètres Mössbauer de cette nouvelle phase à ceux correspondant aux précipités qui apparaissent après recuits isothermes d'échantillons écrouis ou bien recristallisés (14). (Tous les spectres sont faits ici à la température ambiante). Il semble bien que la nouvelle phase corresponde au début de la précipitation, ou d'une préprécipitation, pourtant assez inattendue dans un échantillon non écroui, à si basse température et en un temps de recuit aussi bref, si l'on se réfère aux études antérieures (14).

Lors des élargissements importants, l'analyse en deux pics du tableau II (points $a_6, a_7, a_8, a_{10}, a_{11}, b_{13}, b_{14}, d_{25}, d_{26}$) conduit à un meilleur ajustement ; ces deux pics ne correspondent apparemment pas à la coexistence éphémère de deux phases distinctes car aucun des deux pics ne suit l'évolution normale de ce qui pourrait être la "fraction de fer" restant en solution solide. On peut donc logiquement penser qu'il s'agit de la mise en évidence d'un gradient de champ électrique sur les noyaux résonnants.

Sur les courbes des figures 12b et 13b sont également portés les résultats des mesures faites par Nasu *et al.* (54) ; à basse température, l'accord est assez bon ; il y a par contre des divergences très nettes au-dessus de l'ambiante et ces auteurs ne signalent aucune "anomalie" dans l'évolution du déplacement $\delta(T)$. Il est d'ailleurs difficile de conclure sur ce point car Nasu *et al.* n'indiquent pas l'histoire thermique de leurs échantillons.

Tableau III

Echantillon	Phase	Position des pics (mm/s)	Intensité relative (%)	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)
échantillon trempé "lentement" après la mesure d_{29} (suite de recuits jusqu'à 583 K)	<u>solution solide</u> nouvelle phase	0,409	48		
		-0,010	31	0,081	0,183
		0,173	21		
échantillon trempé "rapidement" après la mesure f_{37} (suite de recuits jusqu'à 673 K)	<u>solution solide</u> nouvelle phase				
		0,020 0,362	46 54	0,191	0,342
après laminage, trempé, recuit à 593 K pendant 1 heure (14)	<u>solution solide</u> précipité	0,427	52		
		0,009	24		
		0,270	24	0,141	0,265
bien recristallisé, trempé, recuit à 823 K pendant 13 jours (14)	<u>solution solide</u> précipité	0,420	60		
		-0,010	20	0,090	0,205
		0,190	20		
Al_3Fe (51)		0,040 0,350		0,195	0,300

II.1.b. - Alliages dilués à trempe "rapide".

Comme dans le cas des échantillons à trempe "lente", on analyse ici les spectres en un pic unique plus ou moins élargi ; les résultats sont donnés dans le tableau IV. Les courbes qui en sont déduites sont tracées par groupe de deux sur chaque figure : l'une correspond à l'évolution du paramètre considéré en fonction de la température, les spectres correspondants étant effectués à cette température (série e), l'autre correspond à l'évolution de ce même paramètre en fonction de la température du recuit précédant la mesure, celle-ci étant effectuée à 80 K (série f). Les élargissements sont bien moins importants que dans le cas précédent (fig.16) et l'analyse en deux pics n'étant pas significative n'est pas retenue ici.

On constate sur la figure 12a que les points correspondant aux déplacements du spectre en fonction de la température sont encore sur une droite qui coupe l'axe des ordonnées en :

$$\delta_0 = 0,657 \text{ mm/s}$$

c'est-à-dire légèrement plus haut que dans le cas précédent (0,64 mm/s) des alliages trempés lentement.

On obtient alors de façon analogue le déplacement Döppler du 2nd ordre, $\Delta S(T)$ dans tout le domaine de température, dont la représentation graphique est donnée figure 13a (série e).

La variation du facteur Debye-Waller en fonction de la température est tracée figure 14a ; les informations obtenues ici ne pourront pas être aussi précises que dans le cas précédent des échantillons épais, car le rapport signal/bruit est évidemment plus mauvais lorsque les échantillons étudiés sont trop minces.

L'ensemble de ces résultats suggère les remarques suivantes :

- coefficient 2W : son comportement dans le cas de la trempe "rapide" s'écarte beaucoup moins de la droite asymptote à haute température.

Tableau IV

N°	T (K)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	ΔS (mm/s)	T recuit
e ₁	78	0.593	0.130	0.064	
e ₂	129	0.561	0.126	0.096	
e ₄	169	0.5164	0.160	0.1406	
e ₇	203	0.501	0.120	0.156	
e ₉	233	0.475	0.1345	0.182	
e ₁₀	233	0.470	0.123	0.1876	
e ₁₂	261	0.454	0.1234	0.203	
e ₁₄	283	0.440	0.126	0.217	
e ₁₅	283	0.441	0.124	0.216	
e ₁₉	303	0.422	0.123	0.235	
e ₂₁	323	0.4006	0.136	0.2567	
e ₂₃	343	0.382	0.141	0.275	
e ₂₅	363	0.3526	0.134	0.305	
e ₂₇	393	0.3295	0.135	0.328	
e ₂₉	423	0.273	0.133	0.384	
e ₃₁	473	0.2354	0.1806	0.422	
f ₁ =e ₁	78	0.593	0.130		78
f ₃	78	0.577	0.141		129
f ₅	78	0.583	0.118		169
f ₆	78	0.583	0.120		169
f ₈	78	0.582	0.125		203
f ₁₁	78	0.578	0.126		233
f ₁₃	78	0.581	0.1215		261
f ₁₆	89	0.576	0.1216		283
f ₁₇	78	0.5826	0.1306		283
f ₁₈	78	0.577	0.123		283
f ₂₀	78	0.582	0.129		303
f ₂₂	78	0.5836	0.128		323
f ₂₄	78	0.585	0.120		343
f ₂₆	78	0.587	0.137		363
f ₂₈	78	0.578	0.1265		393
f ₃₀	78	0.5804	0.1234		423
f ₃₂	78	0.574	0.120		473
f ₃₃	78	0.5785	0.122		523
f ₃₄	78	0.561	0.1304		573
f ₃₅	78	0.5325	0.154		623

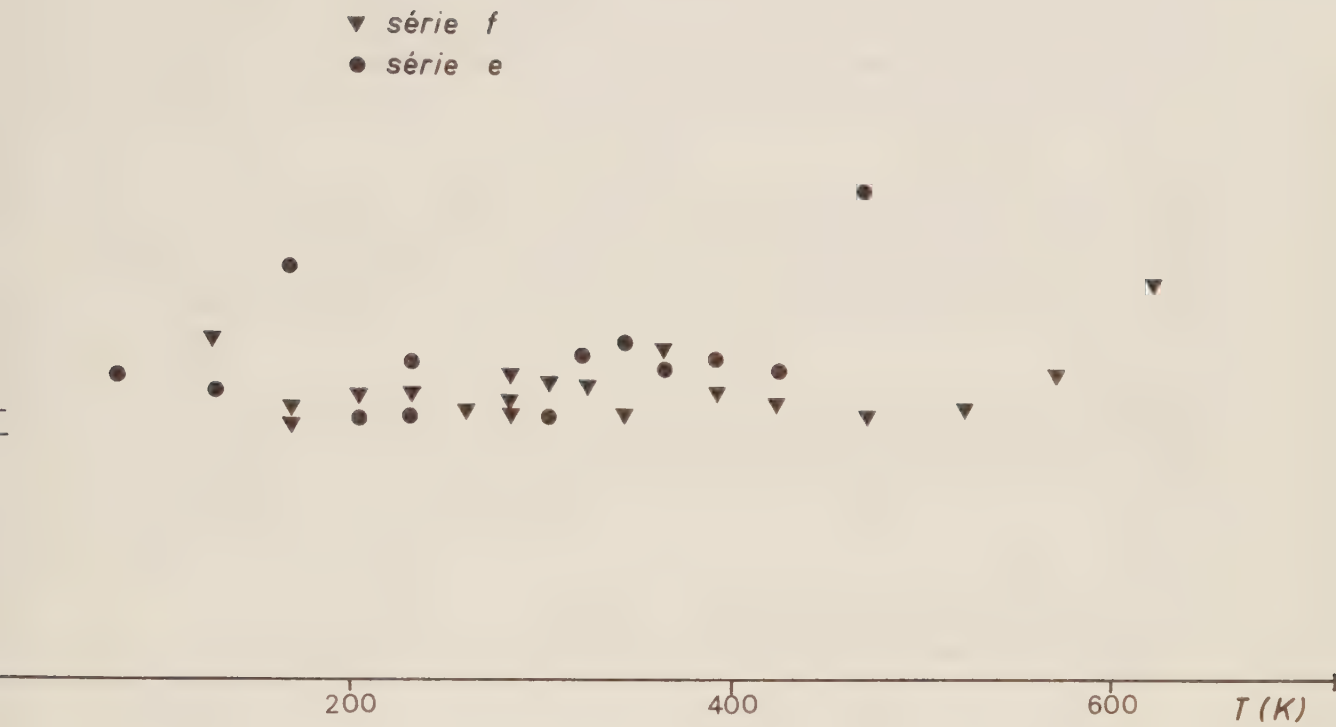


Figure 16

Evolution de la largeur de raie avec la température

.. déplacement total $\delta(T)$: la pente de $\delta(T)$ en fonction de la température se rapproche de la pente attendue $7,3.10^{-4} \text{ mm s}^{-1} \text{ d}^\circ\text{-}^{-1}$; en effet les points expérimentaux sont sur une droite dont la pente est $7,7.10^{-4} \text{ mm s}^{-1} \text{ d}^\circ\text{-}^{-1}$ au lieu de $8,2.10^{-4} \text{ mm s}^{-1} \text{ d}^\circ\text{-}^{-1}$ dans le cas trempe "lente".

.. existence de l'anomalie : dans le cas présent encore, les courbes des figures 12a et 13a montrent que la position (δ et ΔS) des spectres présente des variations singulières en fonction de la température.

Le domaine de température où s'observe le "décrochement" est déplacé au-delà de 340 K ; il apparaissait entre 240 et 400 K dans le cas de la trempe "lente".

Cette anomalie de position n'est pas trempée (voir sur la figure 12a la courbe correspondant à la série f) comme semblait le suggérer le point a_9 de la série trempe "lente".

Une anomalie s'observe sur les courbes de la figure 14a qui représentent le coefficient Debye-Waller : elle se produit entre 220 et 300 K (à comparer à celle observée au-delà de 300 K dans le cas trempe "lente") et est trempée (série f) comme il avait été remarqué pour les échantillons précédents (point a_9).

L'observation vers les températures élevées (623 K) montre une transformation radicale du spectre comparable aux résultats obtenus à partir de l'alliage trempé plus lentement.

Cependant la précipitation est bien plus tardive puisqu'elle n'apparaît qu'à 673 K (583 K pour l'alliage trempé plus lentement) L'analyse des spectres obtenus à température ambiante après les séquences de mesures (e) et (f) conduit aux résultats rassemblés dans le tableau III.

II.2. - ETUDE D'ALLIAGES A CONCENTRATION VARIABLE EN FER.

Le type d'évolution de la forme des spectres obtenus à la température ambiante sur les échantillons bruts de trempe, lorsque la concentration en fer varie est indiqué à la figure 17 .

Grossièrement, il s'agit toujours d'un doublet plus ou moins dissymétrique, le pic de plus basse énergie (pic 1) ayant une importance relative d'abord croissante lorsque la concentration augmente ; aux très faibles concentrations, le pic 1 n'apparaît pas de façon immédiatement visible et ne se manifeste que par un enrichissement de l'absorption sur la base gauche du pic 2. L'analyse numérique par ordinateur permet de confirmer cette approche qualitative et le tableau V rassemble la moyenne des résultats obtenus à partir d'un très grand nombre de spectres.

Tableau V

C % at Fe	$\delta 1$ (mm/s)	$\delta 2$ (mm/s)	I_1/I_2	$\log(1+I_1/I_2)$
0,03	- 0,020	+ 0,415	0,11	0,045
0,5	- 0,010	+ 0,391	0,62	0,211
1	- 0,010	+ 0,390	0,72	0,236
2	0,002	+ 0,390	0,82	0,270
3	+ 0,016	+ 0,386	0,91	0,281
4	+ 0,020	+ 0,355	0,93	0,286
3 (85)	+ 0,110	+ 0,495	0,90	0,280
3R 5	+ 0,016	+ 0,370	0,99	0,299
3R 24	+ 0,030	+ 0,362	1,05	0,310
Al ₃ Fe	+ 0,040	+ 0,350		

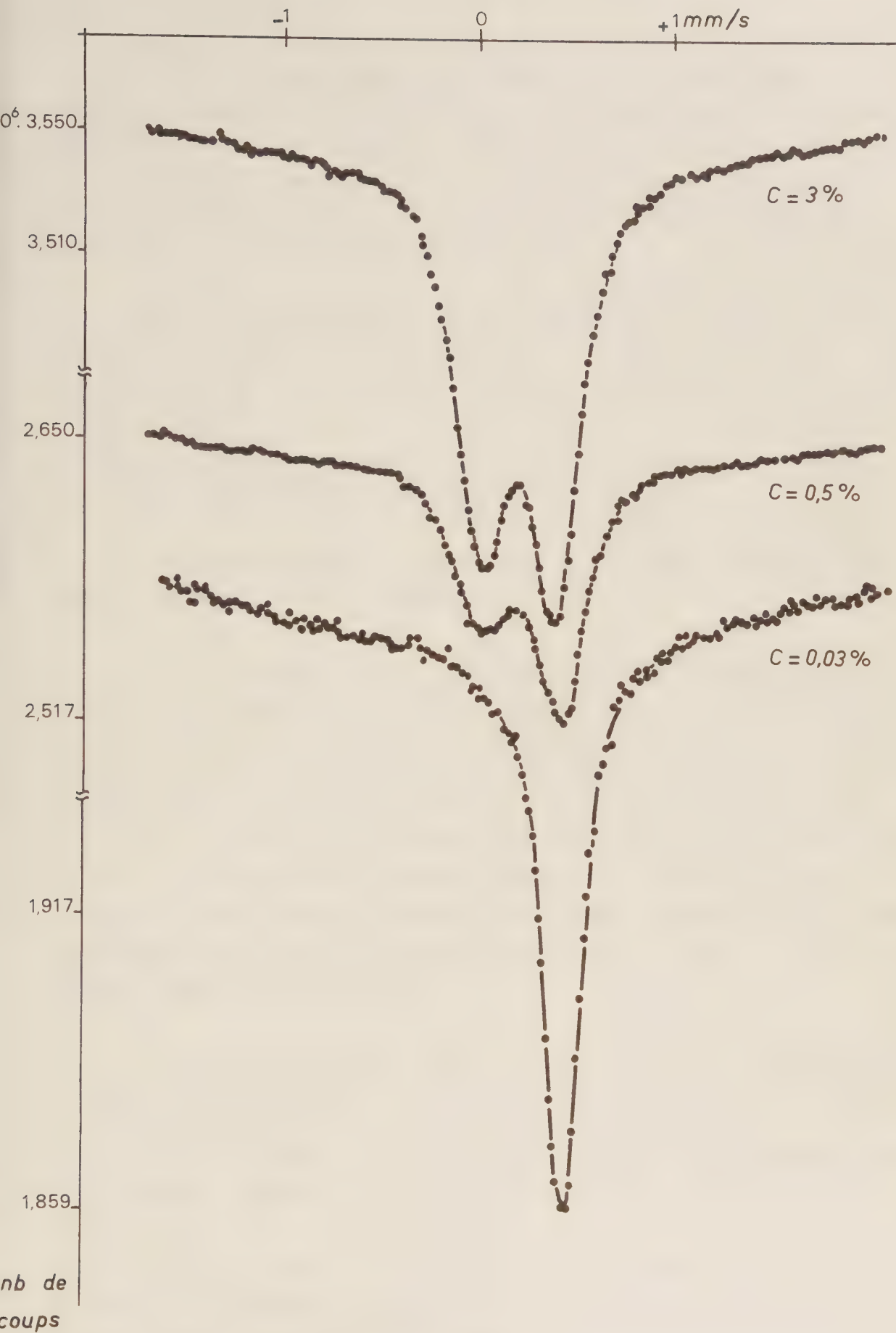


Figure 17

Exemple de spectres Mössbauer montrant
l'évolution en fonction de la concentration

Le pic 1 est sensiblement plus large ($\Gamma_1 \sim 0,18$ mm/s) que le pic 2 ($\Gamma_2 \sim 0,14$ mm/s). Cette différence entre les largeurs tend à s'atténuer quand la concentration augmente : le pic 1 s'affine et le pic 2 s'élargit. Dans le tableau V, les quantités δ_1 et δ_2 représentent les positions respectivement des pics 1 et 2 ; la quantité I_1/I_2 est le rapport des aires relatives situées sous chacun des pics.

Les valeurs numériques du tableau V permettent de tracer les courbes de la figure 18 représentant les variations de $\delta_1(c)$, $\delta_2(c)$ et

$\log \left[1 + \frac{I_1}{I_2}(c) \right]$; l'intérêt de considérer cette dernière quantité sera

développé au paragraphe suivant. Les limites supérieures et inférieures des valeurs expérimentales sont indiquées sur la figure 18.

L'examen du tableau V et des courbes de la figure 18 conduit aux conclusions expérimentales suivantes :

a) Il apparaît *grosso modo* trois domaines de concentration de structures vraisemblablement différentes pour l'alliage : aux très faibles concentrations, l'intensité du pic 1 est fortement croissante et il se déplace peu alors que le pic 2 se rapproche sensiblement de l'origine ; aux concentrations intermédiaires, le rapport I_1/I_2 évolue nettement moins vite, le pic 1 se déplace sensiblement et "franchit" l'origine, tandis que le pic 2 a une position pratiquement constante ; à partir de 3 % at en fer, les pics ont une importance relative sensiblement constante, le pic 1 reste à la même place, le pic 2 reprend son approche de l'origine. Le pic 1 reste toujours assez voisin de l'origine.

b) L'étude à basse température (point 3 (85) du tableau V) montre que le doublet ne résulte pas de la structure hyperfine d'un site, mais bien de l'existence de différents types d'environnements immédiats pour les atomes de fer. En effet, le rapport I_1/I_2 n'évolue pas sensiblement entre la température ambiante et celle de l'azote liquide.

c) Un recuit de 24 h à 300°C modifie nettement le spectre : la dissymétrie est inversée ($I_1/I_2 > 1$) et les positions des pics 1 et 2 tendent vers celles du composé Al_3Fe (voir points R 24 du tableau V et de la figure 18).

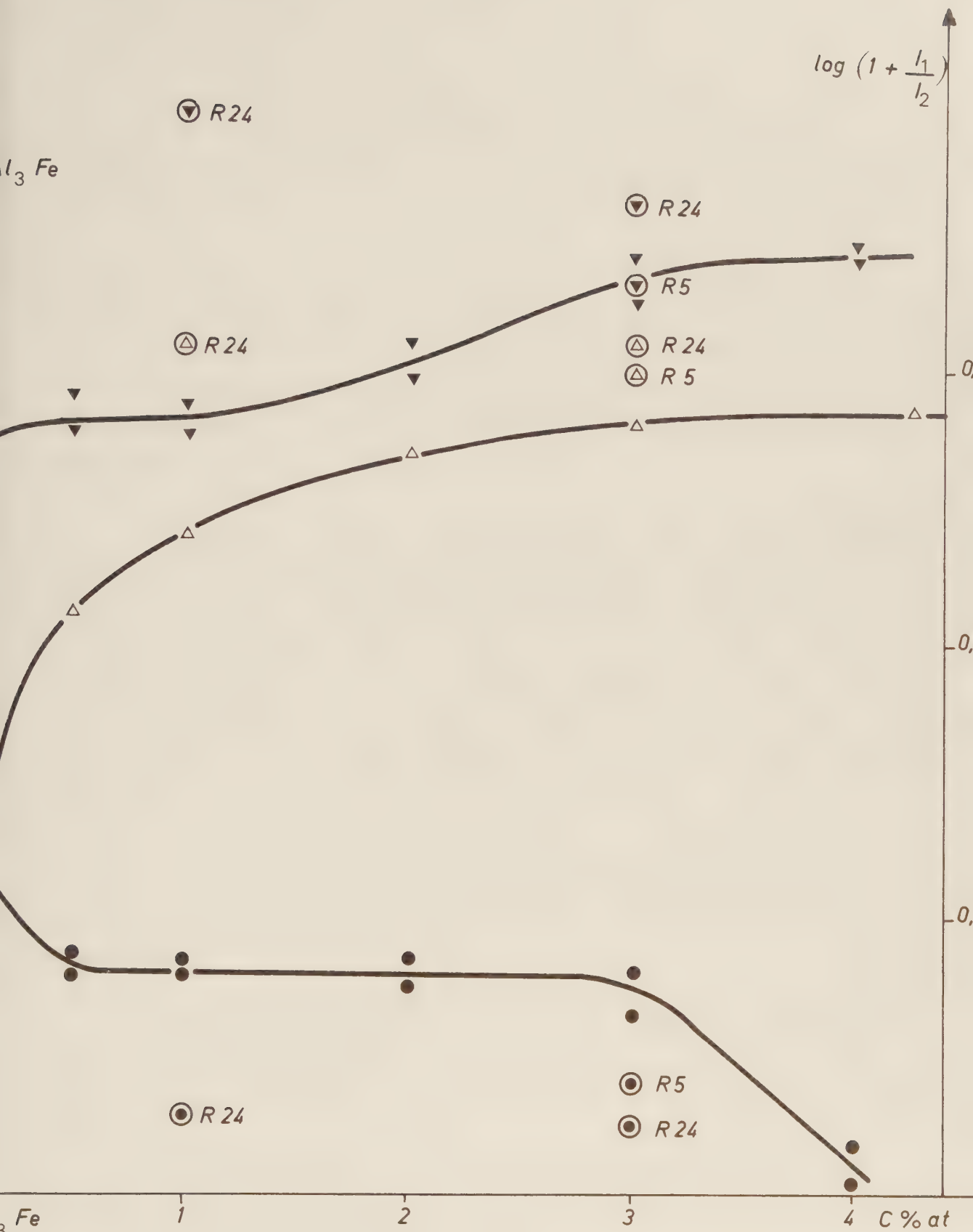


Figure 18

Evolution de la position $\delta_1(C)$ et $\delta_2(C)$
et du rapport des intensités relatives du spectre Mössbauer

$\bullet \delta_2(C)$ $\nabla \delta_1(C)$ $\Delta \log \left[1 + \frac{I_1}{I_2} (C) \right]$

d) Par contre, un recuit de 5 min à 300°C pour l'alliage à 3 % at de fer n'inverse pas la dissymétrie (mais augmente toutefois I_1/I_2), déplace sensiblement le pic 2 (vers FeAl_3), mais laisse invariante la position du pic 1.

II.3. - EXPERIENCES SOUS CHAMP MAGNETIQUE ET EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau VI dans lequel est ajouté le point (43 K, 50 kOes) tiré du spectre effectué par Nasu *et al.* (55).

Le nomenclature donne l'ordre chronologique des expériences. Elles ont été faites en utilisant une source de Co^{57} dans le Rhodium de façon à explorer le spectre d'absorption de l'échantillon à l'aide d'une raie d'émission suffisamment fine : la largeur de raie à mi-hauteur de l'échantillon standard de fer dans les conditions expérimentales (dans le cryostat-four en montage horizontal et soumis au pompage) est de 0,253 mm/s ; l'élargissement dû à un champ magnétique extérieur de 6,58 kOes (champ extérieur utilisé) est du même ordre de grandeur (0,2125 mm/s).

La 7ème colonne du tableau correspond à l'élargissement du pic (Γ est la demi-largeur à mi-hauteur) à température constante en fonction du champ appliqué : ceci afin d'éliminer au mieux les élargissements parasites dûs aux variations de température.

Le champ effectif est déduit de cet élargissement. On obtient alors facilement le champ interne au noyau (dernière colonne du tableau VI) dont les variations sont tracées sur la figure 19 en fonction de la température.

Ces résultats montrent, qu'à toute température, l'élargissement obtenu est inférieur à celui normalement attendu, compte tenu de l'intensité du champ magnétique appliqué, comme si le fer était porteur d'un moment magnétique quelle que soit la température d'observation.

De plus l'intensité du champ magnétique interne semble passer par un minimum autour de la température ambiante avec à la fois une croissance à plus haute température (400 K) et à plus basse température où apparaît un effet de saturation (entre 130 K et 43 K)

Tableau VI

N°	T (K)	H _{ext} (kOes)	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	I (%)	2 Δ Γ(H) T (mm/s)	H _{ext} +H _i (kOes)	H _i (kOes)
h ₁	300	0	0,1264	0,420	12,6	} 0,098	3,0346	- 3,03
h ₂	300	6,58	0,1754	0,415	10,3			
h ₃	128	6,58	0,177	0,543	14,6	} 0,052	1,610	- 4,97
h ₄	128	0	0,151	0,542	15,4			
h ₅	128	6,58	0,179	0,538	14,2	} 0,056	1,734	- 4,846
h ₆	473	6,58	0,200	0,259	5,9			
h ₇	473	0	0,1585	0,278	6,7	} 0,083	2,57	- 4,01
h ₈	300	0	0,134	0,418	12			
h ₉	128	6,58	0,172	0,541	14,5	0,042	1,3005	- 5,28
h ₁₀	473	6,58	0,196	0,2796	5,9	0,075	2,322	- 4,26
(55)	43	50	1er doublet 2nd doublet	solution solide			45	- 5
							48,3	- 1,7
Fer	300	0	0,130		12,5			
Fer	300	6,58	0,136		9,4			
Fer	128	0	0,130		13,8			
Fer	473	0	0,168		10			

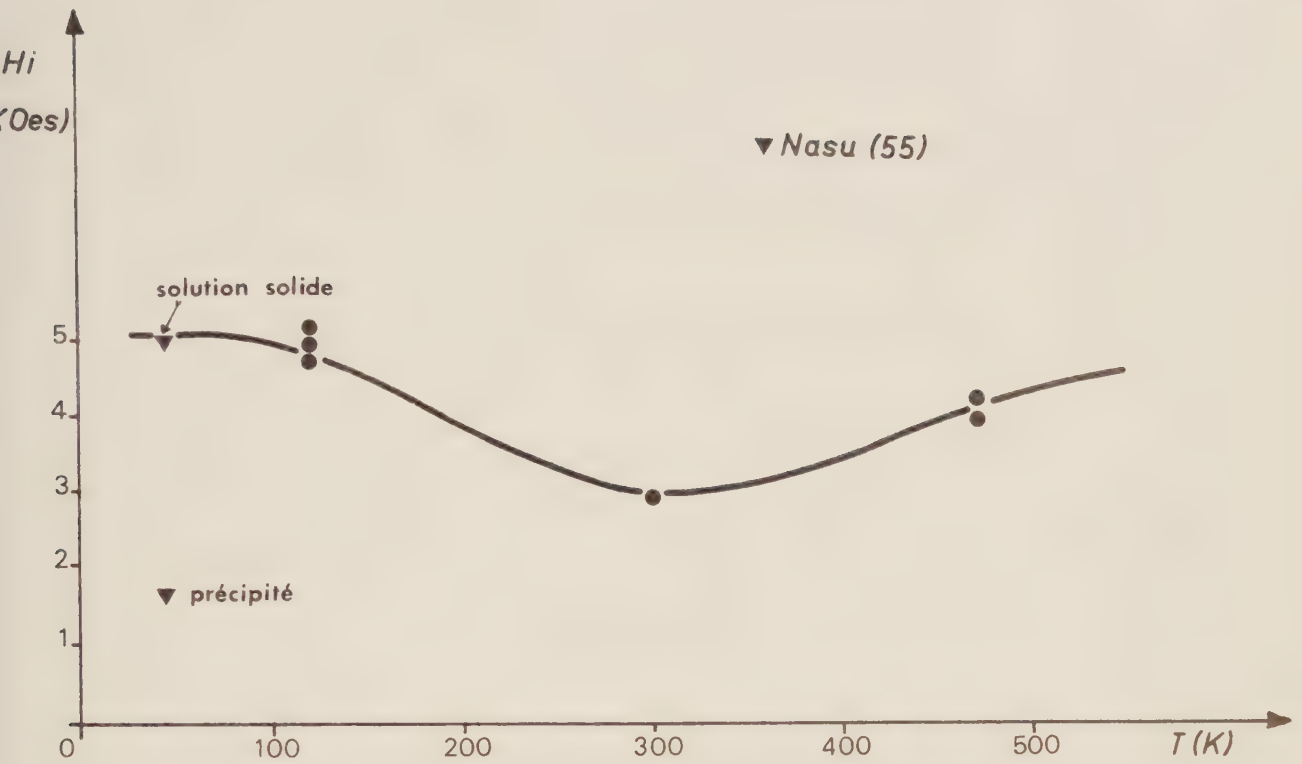


Figure 19

Evolution du champ magnétique local
en fonction de la température

CHAPITRE III

INTERPRÉTATION ET DISCUSSION

III.1. - INTRODUCTION.

Les résultats expérimentaux des séries de mesures a, b, c, d, e et f mettent en évidence deux types d'observations dont on proposera des explications séparées :

- une évolution globale des paramètres Mössbauer (δ , ΔS , f) liée directement aux propriétés dynamiques et électroniques de l'impureté de fer dans la matrice ;

- une évolution accidentelle, dite "anormale", dans des conditions bien précises de traitement thermique et de température, d'une origine plus métallurgique et indiquant des modifications dans l'environnement des atomes résonnants.

Les résultats expérimentaux des mesures en fonction de la concentration renseignent sur l'évolution simultanée et antagoniste des paramètres Mössbauer des spectres correspondant aux différentes phases de l'alliage. Cette évolution est directement liée aux problèmes de rassemblement des impuretés et de la précipitation.

Enfin les résultats expérimentaux des mesures sous champ magnétique en fonction de la température donnent par l'intermédiaire du paramètre "largeur de pic" un moyen de mettre en évidence l'existence d'un moment magnétique sur l'impureté, moment qui est lié à la structure électronique de cette impureté.

III.2. - SENS PHYSIQUE DES PARAMETRES MÖSSBAUER MESURES.

III.2.a. - Principe général de la méthode.

Le principe général de la spectrométrie Mössbauer est maintenant bien connu et nous ne reviendrons pas en détail sur une description qui a fait l'objet de nombreuses publications.

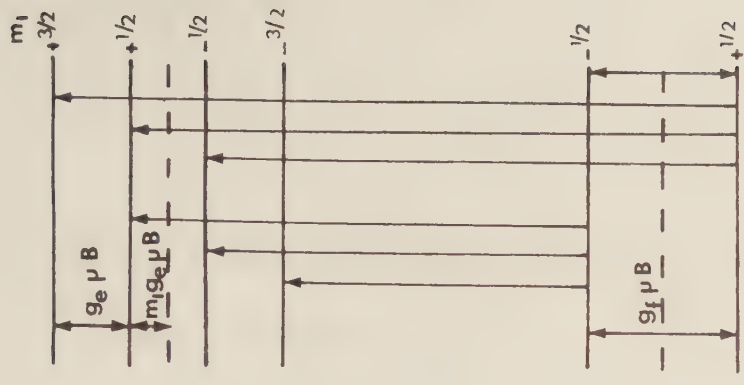
Rappelons simplement que l'absorption résonnante de rayonnement γ au cours d'une transition nucléaire ne peut se produire qu'en l'absence de recul des noyaux émetteurs et absorbants. Cette possibilité d'observer cette "absorption résonnante sans recul" dans la matière condensée, lorsque le moment de recul peut être "encaissé" par des édifices atomiques de grandes dimensions, constitue l'effet Mössbauer.

La grande finesse des raies ($\frac{\Delta E}{E} \sim 10^{-13}$ pour le Fe^{57}) permet de mesurer des modifications extrêmement ténues des spectres. L'influence de l'environnement du noyau sur l'intensité, la position et la structure de ces spectres font de la spectrométrie Mössbauer une méthode d'étude privilégiée des effets locaux dans les solides.

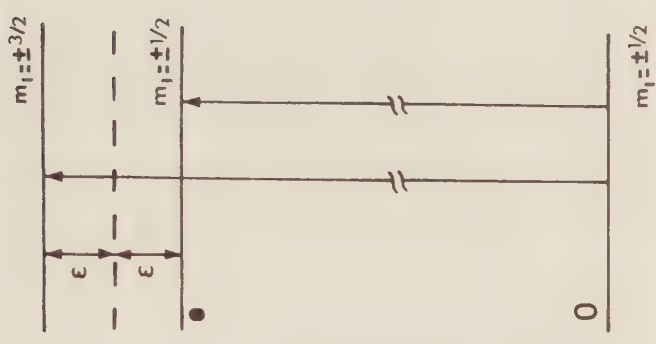
III.2.b. - Les paramètres caractéristiques.

Au cours d'un enregistrement d'un spectre Mössbauer, le rayonnement émis par une source radioactive (Co^{57} pour l'isotope Fe^{57}) est modulé par effet Doppler ; les vitesses nécessaires restent toujours assez faibles, inférieures à 1 cm/s dans le cas du Fe^{57} . On peut ainsi obtenir l'évolution de l'absorption résonnante en fonction de l'énergie pour un système absorbant donné : c'est le spectre Mössbauer dont les paramètres caractéristiques sont :

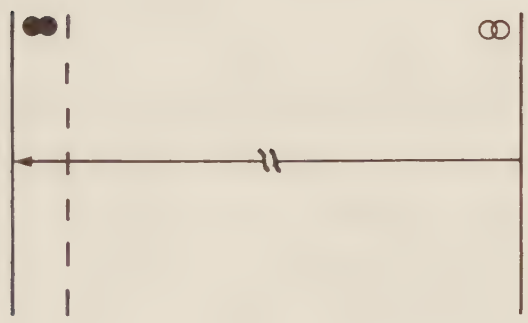
- la largeur de raie,
- l'intensité totale liée à la fraction d'effet sans recul,
- l'intensité relative des pics liée à des effets d'orientation,
- la position moyenne liée au déplacement isomérique et à l'effet Doppler du 2nd ordre dû au mouvement de vibration des atomes,
- le nombre de pics lié aux levées de dégénérescence des niveaux nucléaires qui résultent d'effet électrique anisotrope ou (et) d'effets magnétiques (fig. 20).



effet Zeeman nucléaire



effet quadrupolaire



déplacement
Döppler

dû à la vibration du
réseau



déplacement
isomérique

le noyau dans le nuage
électronique



noyau source

noyau absorbant

Figure 20

III.2.c. - Leurs relations avec les propriétés physiques (2).

... Le déplacement isomérique.

Il provient de l'interaction électrostatique entre la densité des charges électroniques au noyau et la distribution des charges nucléaires supposée sphérique. C'est une mesure directe de la densité électronique au noyau. Il renseigne donc sur la configuration électronique de l'atome résonnant et son évolution sous l'influence de transformations intervenant dans le solide.

... Le déplacement Döppler du 2nd ordre et la fraction d'effet sans recul.

Le déplacement Döppler du 2nd ordre est un effet relativiste associé à la variation de masse du noyau de Fe⁵⁷ au cours de la transition nucléaire. La masse du noyau émetteur décroît d'une quantité $\delta m = - \frac{E_0}{c^2}$. La conservation de la quantité de mouvement du noyau émetteur entraîne une variation δv de sa vitesse d'où une diminution de l'énergie émise

$$\delta E_v = \delta \left(\frac{p^2}{2m} \right) = - \delta m \frac{p^2}{2m^2} = E_0 \frac{p^2}{2mc^2} \quad \text{où } p \text{ est la quantité de}$$

mouvement du noyau émetteur et m sa masse. L'énergie E_0 de la transition est diminuée de cette quantité δE_v et le déplacement du pic d'absorption traduit en vitesse relative source-absorbant est

$$\Delta S = c \frac{\delta E_v}{E_0} = \frac{1}{2c} \langle v^2 \rangle$$

En réalité le déplacement observé pour une source standard restant à la même température T_s et un absorbant à la température T_a est

$$\Delta S = \frac{1}{2c} \left[\langle v_s^2 (T_s) \rangle - \langle v_a^2 (T_a) \rangle \right]$$

On accède alors à la variation de la vitesse quadratique moyenne du noyau résonnant engagé dans le réseau en fonction de la température.

La fraction d'effet sans recul, f , est la probabilité pour qu'il y ait émission ou absorption sans recul :

$$f = \left| \langle i | \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) | i \rangle \right|^2$$

où $|i\rangle$ représente l'état du réseau avant et après la transition nucléaire,

$\vec{r}$ est la position du noyau résonnant,

$\vec{k}$ est le vecteur d'onde du rayonnement.

Dans un réseau cristallin où les atomes sont supposés en interactions harmoniques, $f = e^{-2W} = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle)$ où

$2W$ est le coefficient Debye-Waller,

$\langle x^2 \rangle$ est la valeur quadratique moyenne du déplacement du noyau résonnant dans le réseau suivant la direction du rayonnement γ

En résumé les mesures de ΔS et de f (ou de $2W$) sont des mesures de $\langle v^2 \rangle$ et $\langle x^2 \rangle$ du noyau résonnant engagé dans la matrice et renseignent donc sur l'état vibratoire ou de diffusion de celui-ci, sur la température de Debye de l'alliage, sur l'existence de modes localisés ou résonnants dans le spectre de fréquence du réseau contenant cette impureté.

... L'effet quadropolaire.

Il provient de l'interaction anisotrope entre le gradient de champ électrique créé au noyau par les charges extérieures et le moment quadropolaire des charges nucléaires lorsqu'elles présentent une distribution non sphérique.

Ce paramètre renseigne alors sur l'existence et l'évolution d'un gradient de champ électrique au noyau du fer et donc de façon indirecte sur les changements de symétrie de la distribution des charges extérieures au noyau.

... L'effet Zeeman nucléaire.

C'est l'effet dû à l'interaction entre un champ magnétique agissant au noyau et le moment magnétique du noyau. Dans le cas de Fe^{57} , le niveau fondamental se scinde en deux états, $m_I = \pm \frac{1}{2}$, séparés par un saut d'énergie $g_f \mu_N B$ où μ_N est le magnéton de Bohr nucléaire et le niveau excité en quatre états $m_I = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$, le saut d'énergie entre deux états adjacents étant $g_e \mu_N B$. L'étude du champ hyperfin permet d'obtenir des informations sur les propriétés magnétiques du matériau, comme l'existence de couplage, ou la mise en évidence de moments localisés sur les impuretés.

... La largeur de raie.

La largeur de raie et la forme de la raie sont directement liées à la durée de vie de l'état excité qui participe à la transition. Un élargissement de la raie peut alors mettre en évidence l'existence de déplacements de l'atome résonnant d'un site à un autre par diffusion. Cet élargissement peut cependant être dû à un très grand nombre de causes qu'il est souvent difficile de distinguer : faible levée de dégénérescence (quadrupolaire ou Zeeman), inhomogénéités du système, défauts de stoechiométrie, perturbations locales, effet de température, ...

III.3. - PROPRIETES DE L'IMPURETE DILUEE.

III.3.a. - Caractéristiques propres de l'impureté.

... Pente de $\Delta S(T)$ à haute température.

Nous avons précédemment rappelé que l'effet Döppler du 2nd ordre varie nécessairement comme $\frac{3kT}{2m'c}$ dans la zone haute température. Or la droite expérimentale des figures 12b ou 13b n'a pas pour pente $\frac{3k}{2m'c} = 7,3 \cdot 10^{-4}$ mais une valeur $8,2 \cdot 10^{-4}$ sensiblement différente. Il faut donc attribuer cela à une diminution du déplacement isomérique avec la température :

$$I.S. = - 0,9 \cdot 10^{-4} \times T \text{ mm/s}$$

En général, on admet (56) que le déplacement isomérique lié à la densité électronique au noyau, ne varie pas avec la température lorsqu'il n'y a pas de changement de phase. Cela résulte de la compensation entre deux contributions opposées : la première est la diminution de la densité électronique au noyau par dilatation thermique du réseau et la seconde est l'augmentation de cette densité électronique pour les électrons de conduction par relocalisation partielle lorsque le libre parcours moyen diminue ou par transfert d'électrons 3d dans cette bande de conduction.

Le premier effet a été étudié par différents auteurs grâce à des mesures de déplacement isomérique en fonction de la pression (57, 58, 59). Les conclusions de Ingalls et coauteurs en particulier sont intéressantes. Ils trouvent effectivement que le déplacement isomérique diminue si la pression P croît (ou si le volume V décroît) et en déduisent une loi en $1/V$ pour la densité électronique 4s au noyau ; cet effet est surtout sensible pour les structures non compactes (cubiques centrés). Les structures compactes (cfc et hcp) présentent une variation bien moindre, que ces auteurs interprètent par un transfert d'électrons de la bande s à la bande 3d quand P croît. Dans le cas du fer en impureté dans l'aluminium (cfc), il se pourrait donc que le second effet l'emporte sur le premier.

Ce second effet peut être dû à une diminution de l'extension de l'écran : il en résulterait un accroissement de la résistivité d'impureté avec la température et par conséquent un certain écart à la loi de Matthiessen, ce qui est effectivement le cas (46, 60).

Ce peut être dû en outre, à une délocalisation partielle des électrons 3d du fer dont le site est plus ou moins environné de lacunes, car il existe alors localement sur les sites voisins du fer un défaut d'électrons de conduction.

Cette dernière explication est rendue plausible par la comparaison des séries de mesures effectuées sur les échantillons trempés "lentement" et trempés "rapidement". Dans les deux cas la pente de $\delta(T)$ à haute température est anormalement grande (différente de la valeur $7,3 \cdot 10^{-4}$ attendue) mais de plus cette pente croît en valeur absolue, de l'échantillon mince

($7,7.10^{-4}$) à l'échantillon épais ($8,2.10^{-4}$) et corrélativement l'ordonnée à l'origine décroît de 0,657 mm/s à 0,64 mm/s. Ces deux résultats sont auto-cohérents et en accord avec une concentration plus forte en association fer - lacunes dans l'échantillon épais que dans l'échantillon mince.

Ce point sera confirmé plus loin mais il est bien connu qu'une trempe plus lente permet la formation d'une quantité plus grande d'associations impuretés - lacunes.

Ces résultats sont aussi cohérents avec ceux obtenus par d'autres auteurs opérant sur le même système Al Fe dans des conditions légèrement différentes : la pente du déplacement total en fonction de la température est de $7,7.10^{-4}$ pour un échantillon de 0,5 mm d'épaisseur trempé à l'eau [Nasu (54)] et de $7,3.10^{-4}$ [Sorensen (9)] pour un échantillon refroidi à l'air et qui contient donc très peu de lacunes trempées. Le tableau VII résume ces résultats et leur discussion.

Echantillon	Pente de $\delta(T)$	Concentration en associations fer - lacunes
0,7 mm trempe saumure 0°C. série (a), série (b)	$8,2.10^{-4}$	
0,5 mm trempe eau Nasu (54)	$7,75.10^{-4}$	
100 μ m trempe saumure 0°C. série (e)	$7,7.10^{-4}$	
trempe à l'air Sorensen (9)	$7,3.10^{-4}$	
		pas de lacunes retenues

Tableau VII

En conclusion, il semble que dans tous les cas d'échantillons trempés, une concentration en association fer - lacunes de moins de 100 ppm soit

déTECTABLE en spectrométrie Mössbauer et une mesure de cette concentration peut être fournie par la valeur du déplacement isomérique à 0°K et par la pente de celui-ci en fonction de la température.

De telles variations du déplacement isomérique avec la température apparaissent également dans d'autres alliages dilués de fer (61, 62) et il semble qu'elles soient d'autant plus importantes que les atomes de la matrice sont plus gros que les atomes de fer et, à effet de taille équivalent, les matrices présentant les plus grands coefficients de dilatation thermique correspondent aux plus fortes diminutions de déplacement isomérique (Tableau VIII).

Alliages	$\frac{\text{Volume atomique Fe}}{\text{Volume atomique matrice}}$	$\bar{\beta} \times 10^5 \text{ K}^{-1}$	$\frac{d \text{ I.S.}}{dT} (\text{mm/s}) \text{ K}^{-1} \times 10^4$
<u>Au</u> Fe	0,69	4,2	- 0,6
<u>Al</u> Fe	0,71	6,9	- 0,9
<u>Pt</u> Fe	0,78	2,7	- 0,3
<u>Pd</u> Fe	0,80	3,4	- 0,4
<u>Rh</u> Fe	0,85	2,5	- 0,3
<u>Cu</u> Fe	0,99	5,0	+ 0,3
<u>Fe</u> Fe	1	3,5	+ 0,3

Tableau VIII

Pour un alliage donné, les chiffres de la dernière colonne du tableau VIII devraient constituer une "mesure" de l'état de trempe (nombre d'associations formées) pour une concentration donnée et une mesure du niveau de Fermi pour un état de trempe donné.

... Influence des propriétés dynamiques de l'impureté sur l'évolution globale de la fraction d'effet sans recul et l'effet Döppler du 2nd ordre.

Le coefficient f et l'effet Döppler du 2nd ordre s'expriment respectivement en fonction du déplacement et de la vitesse quadratiques moyens.

Dans l'hypothèse de vibrations atomiques parfaitement harmoniques, l'énergie vibratoire apportée par chaque mode est :

$$\epsilon_{ix} = m \omega_i^2 x_i^2 = m v_{ix}^2$$

où x_i et v_{ix} sont les participations du mode i au déplacement et à la vitesse de chaque atome dans une direction donnée.

On a :

$$\epsilon_{ix} = \frac{\hbar \omega_i}{2} + \frac{\hbar \omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{kT}\right) - 1}$$

soit

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{m} \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1} \right] \frac{g(\omega)}{\omega} d\omega$$

$$= \frac{\hbar}{2m} \int_0^\infty \coth\left(\frac{\hbar \omega}{2 kT}\right) \frac{g(\omega)}{\omega} d\omega \quad [1]$$

et

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3\hbar}{2m} \int_0^\infty \coth\left(\frac{\hbar \omega}{2 kT}\right) \omega g(\omega) d\omega \quad [2]$$

où $g(\omega)$ est la densité de mode (expression normalisée à l'unité).

A basse température, ces quantités tendent vers les valeurs

$$\langle x^2 \rangle_0 = \frac{\hbar}{2m} \mu_{-1}$$

[3]

$$\langle v^2 \rangle_0 = \frac{3\hbar}{2m} \mu_1$$

et à haute température on obtient une bonne approximation par les relations :

$$\langle x^2 \rangle_{H.T.} = \frac{k}{m} \left[\mu_{-2} \times T + \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar}{k} \right)^2 \times \frac{1}{T} - \frac{1}{720} \mu_2 \left(\frac{\hbar}{k} \right)^4 \times \frac{1}{T^3} + \dots \right] \quad [4]$$

$$\langle v^2 \rangle_{H.T.} = \frac{3k}{m} \left[T + \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar}{k} \right)^2 \mu_2 \times \frac{1}{T} - \frac{1}{720} \left(\frac{\hbar}{k} \right)^4 \mu_4 \times \frac{1}{T^3} + \dots \right]$$

avec la définition des moments :

$$\mu_n = \int_0^{\omega} \omega^n g(\omega) d\omega \quad [5]$$

On peut vérifier (3) que la "forme" de la bande de fréquence, $g(\omega)$, a en général moins d'importance que la valeur de la fréquence maximale admise par le cristal, du moins en ce qui concerne le calcul de la vitesse et du déplacement quadratique moyen. Aussi obtient-on une bonne description de $\langle v^2 \rangle$ et $\langle x^2 \rangle$ en approchant la bande acoustique par un modèle de Debye et les bandes optiques éventuelles par des modèles d'Einstein. Dans le cas d'une matrice d'Aluminium pur, il y a un motif cristallin à un seul atome et donc uniquement des modes de vibrations distribués dans la bande acoustique. L'approximation du modèle de Debye permet alors d'explicitier la fraction résonnante sans recul et l'effet Döppler du second ordre à partir des relations [1] et [2], soit :

$$f = \exp \left\{ - \frac{3}{2} \frac{E_0^2}{2mc^2} \frac{1}{k \Theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \right\} \quad [6]$$

$$\Delta S = \frac{9k}{16mc} \Theta_D \left[1 + 8 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right]$$

Les fonctions intégrales de Debye figurant dans ces expressions sont tabulées et peuvent être utilisées facilement.

En fait, l'atome résonnant est, dans le cas de cette étude, une impureté de fer de masse $m' > m$ et la constante de force λ' entre impureté et matrice est différente de la constante de force entre atomes d'aluminium.

La "bande passante" de l'impureté doit donc être différente de celle de la matrice. En général pour une impureté lourde, la fréquence maximale admissible est inférieure à celle du cristal d'accueil et il n'y a pas de modes localisés en dehors de la bande. Autour de l'impureté, les modes de vibration voient leurs fréquences modifiées dans le même rapport que la fréquence maximale, si l'on conserve le modèle simple de Debye, avec notamment une absence de dispersion. Les moments μ'_n [5] relatifs aux vibrations de l'impureté peuvent alors être écrits :

$$\mu'_n = \frac{\int_0^{\omega'_D} \omega'^n g'(\omega') d\omega'}{\int_0^{\omega'_D} g'(\omega') d\omega'}$$

avec $\omega' = \omega \frac{\omega'_D}{\omega_D}$

$$d\omega' = \frac{\omega'_D}{\omega_D} d\omega$$

$$g'(\omega') = g(\omega) \frac{\omega_D^3}{\omega'^3_D}$$

$$g(\omega) = \frac{3 \omega^2}{\omega_D^3}$$

$$\text{soit } \mu'_n = \frac{3}{n+3} \left(\frac{\omega'_D}{\omega_D} \right)^n \omega_D^n \quad [7]$$

et les moments relatifs aux vibrations de la matrice sont donnés par

$$\mu_n = \frac{3}{n+3} \omega_D^n \quad [8]$$

On peut en conclure que le modèle de Debye est encore utilisable pour interpréter les valeurs expérimentales de f et ΔS mesurées sur l'impureté, à condition de remplacer, dans les relations [6], m par m' et Θ_D par ϕ_D .

L'exploitation des mesures consiste finalement à chercher la valeur de Φ_D qui permet aux expressions [6] modifiées de s'ajuster au mieux avec les données expérimentales. Pour ces ajustements, il convient, naturellement, d'utiliser uniquement les domaines de température où ne se manifeste aucune anomalie de comportement. Pour le coefficient f , il faut aussi éviter d'utiliser les points correspondant à des températures trop élevées où il peut apparaître des effets d'anharmonicité. Ces effets d'anharmonicité entraînent une décroissance linéaire des fréquences de vibration en fonction de la température et le coefficient Debye-Waller $2W = -\log f$ comporte alors un terme supplémentaire en T^2 (4, 63) comme il sera précisé un peu plus loin.

L'effet Doppler du 2nd ordre ne présente pas cet inconvénient car sa limite haute température, $\frac{3kT}{2m'c}$, ne dépend pas des fréquences de vibrations, ce qui le rend malheureusement insensible aux variations du paramètre Φ_D à déterminer.

Avec ces réserves les courbes des figures 13b et 14b indiquent que les meilleurs ajustements s'obtiennent pour $\Phi_D = 250$ K. L'hypothèse faite initialement d'un abaissement de la température de Debye autour de l'impureté se trouve ainsi confirmée. Par ailleurs, comme le même Φ_D convient pour f et ΔS , il en résulte qu'aucun mode résonnant d'intensité sensible n'apparaît dans la bande. En effet, en présence d'un mode résonnant de fréquence ω_R , de température équivalente Θ_R , la limite de ΔS pour $T = 0$ serait proportionnelle à $3\Phi_D/4 = \frac{3}{4}\Theta_D + \Theta_R$ et la même limite pour $-\log f$ serait proportionnelle à $3/2\Theta_D + 1/\Theta_R = 3/2\Phi'_D$.

Il est facile de voir que Φ_D et Φ'_D ne peuvent coïncider que si le mode résonnant Θ_R n'existe pas. Par ailleurs la connaissance de Φ_D permet de calculer le rapport λ'/λ des constantes de forces définies plus haut.

En effet dans l'approximation des interactions centrales entre premiers voisins, Flinn et coauteurs (4) ont montré que :

$$\mu_2 = \frac{4\lambda}{m} \quad \text{donc} \quad \mu'_2 = \frac{4\lambda'}{m'} \quad \text{et} \quad \frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{\mu'_2}{\mu_2} \frac{m}{m'}$$

et en utilisant les relations [7] , [8] précédentes

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{m'}{m} \left(\frac{\phi_D}{\Theta_D} \right)^2$$

soit, compte tenu de $m' = 57$, $m = 27$ et $\Theta_D = 418$ K (63) .

$$\frac{\lambda'}{\lambda} \sim 0,76$$

La détermination de ce rapport $\frac{\lambda'}{\lambda}$ peut aussi se faire directement à partir de λ et λ' séparément. λ' peut se déduire de la pente de la courbe $\delta(T) = g \left[\text{Log } f(T) \right]$ qui présente une partie linéaire (64).

Les figures 21a et 21b présentent $\delta_{\text{mesuré}}$ en fonction de $2W_{\text{mesuré}}$ pour l'échantillon épais et pour l'échantillon mince : il est facile de tracer une droite basse température et une droite haute température (en exceptant les points correspondant à l'"anomalie"). En réalité, au lieu du déplacement total, nous aurions dû utiliser le déplacement Döppler du 2nd ordre, mais nous avons vu, au paragraphe précédent, que la variation du déplacement isomérique en fonction de la température est faible devant celle du déplacement Döppler du 2nd ordre (le calcul donne une variation de 4 % sur la détermination de λ' ce qui est certainement négligeable compte tenu de la naïveté du modèle permettant d'exprimer λ').

Dans le modèle de Debye, l'évaluation de $\frac{\langle v^2 \rangle}{2c} \frac{1}{\text{Log } f}$ à basse puis haute température, conduit aux résultats suivants :

$$\frac{\langle v^2 \rangle}{2c} \frac{1}{\text{Log } f} \xrightarrow{\text{B.T.}} \frac{3 k_B^2}{8 m' c E_R} \phi_D^2 \quad \text{soit} \quad \frac{3 \hbar^2 c}{m' E_0^2} \lambda'$$

$$\text{en prenant } \omega_{\text{effectif}}^2 = \frac{4 \lambda'}{m'} = \frac{k_B^2}{\hbar^2} \phi_D$$

$$\frac{\langle v^2 \rangle}{2c} \frac{1}{\text{Log } f} \xrightarrow{\text{H.T.}} \frac{k_B^2}{4 m' c E_R} \phi_D^2 \quad \text{soit} \quad \frac{2 \hbar^2 c}{m' E_0^2} \lambda'$$

(avec les notations habituelles).

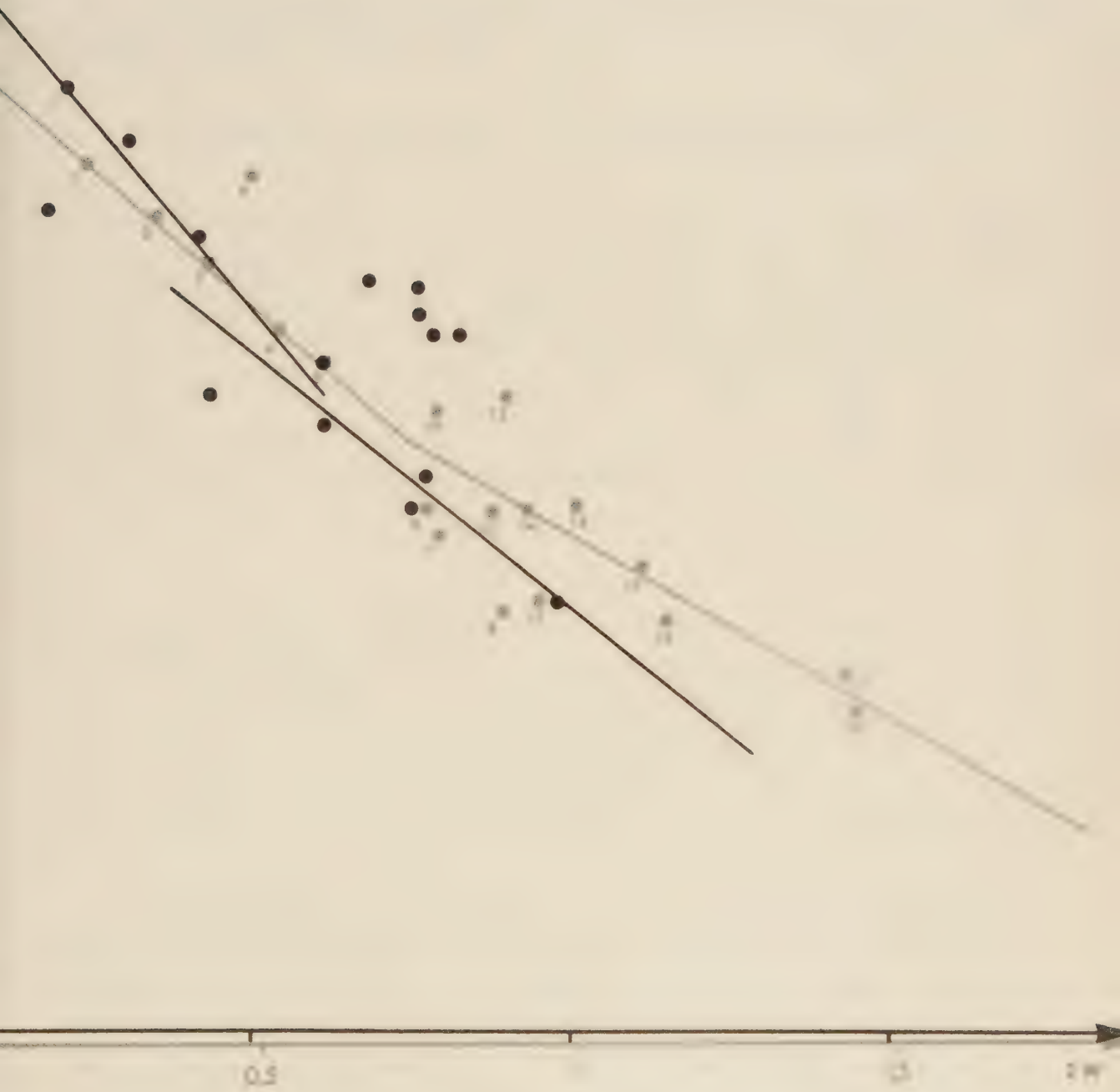
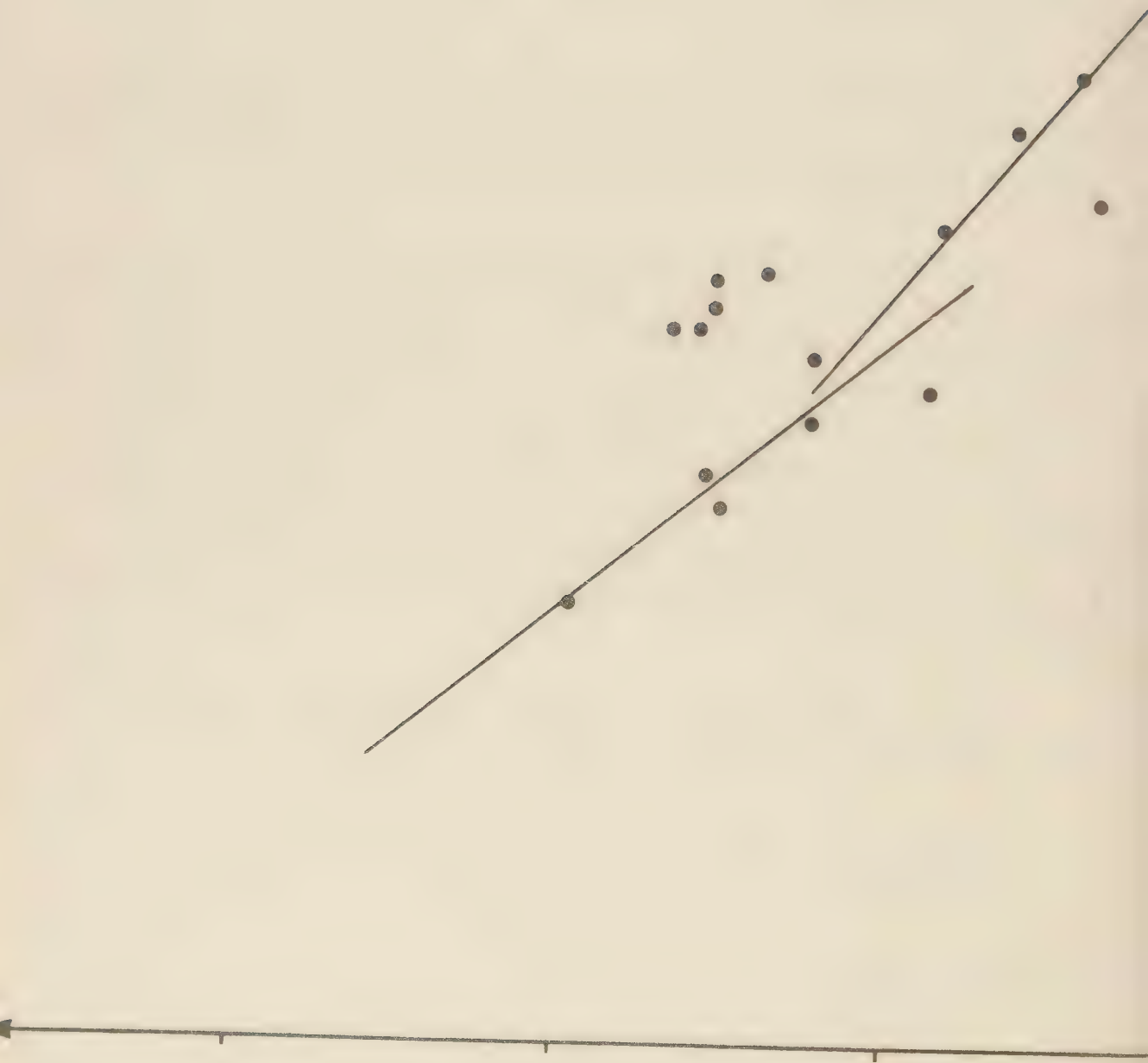


Figure 21



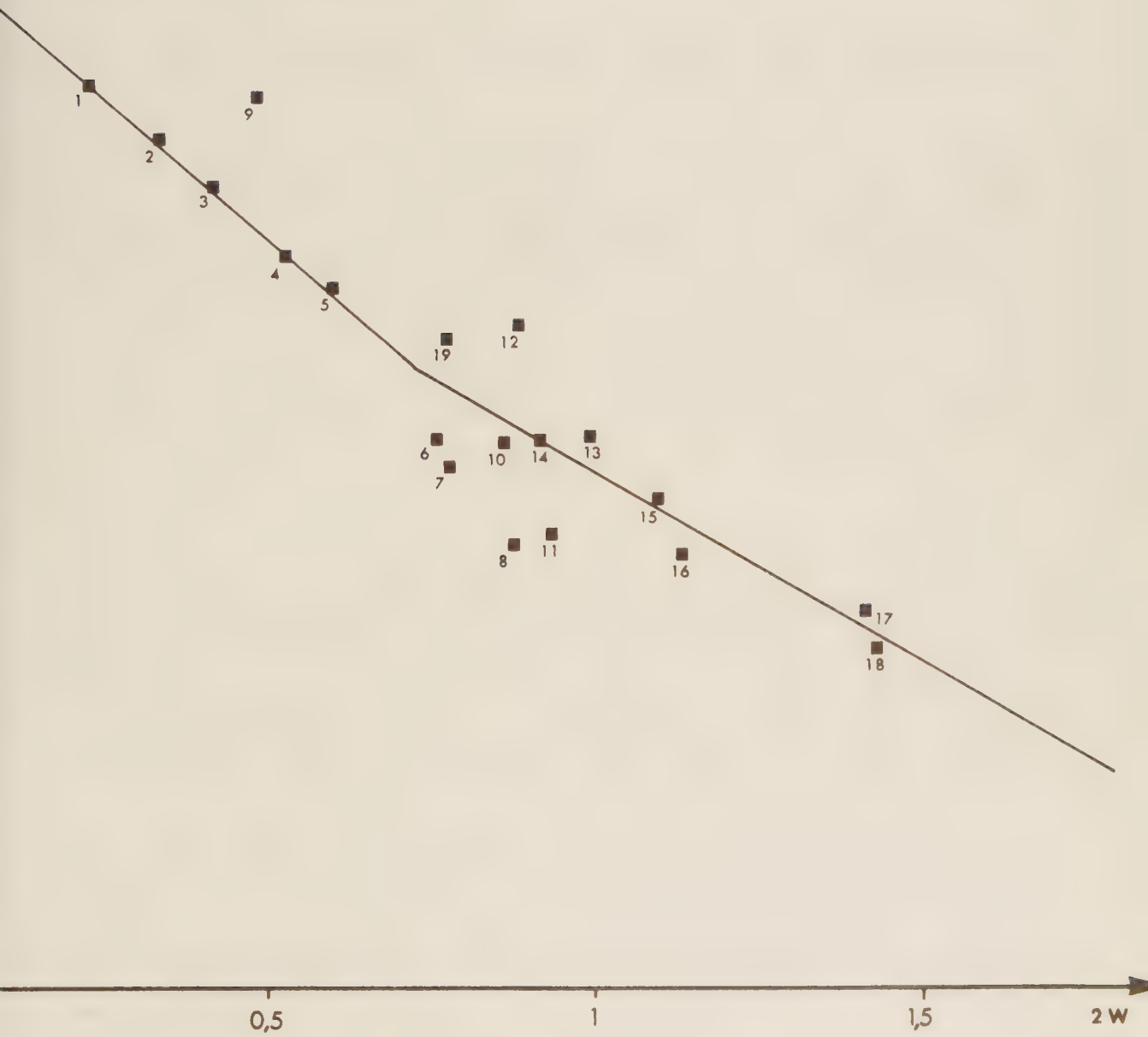


Figure 21

Ce calcul est une amélioration de la méthode présentée par Gupta et coauteurs (65).

La constante de force λ entre atomes de la matrice peut aussi être calculée dans le modèle de Debye à partir de $\omega_D^2 = \frac{4\lambda}{m}$ où ω_D est la fréquence de Debye et m la masse de l'atome de la matrice.

La variation de la température de Debye de l'aluminium a été calculée d'après l'étude de Killean (66).

Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le tableau IX.

T °K	Θ_D (Al) °K	λ N/m	λ' N/m (éch.épais)	λ'/λ	λ' N/m (éch.mince)	λ'/λ
80	405	31,55	17,33	0,55	24,04	0,76
300	383	28,23	17,31	0,61	23,98	0,85

Tableau IX

Nous constatons encore une fois, un rapport λ'/λ inférieur à 1 et cette méthode nous a permis d'utiliser les résultats des mesures sur l'échantillon trempé "rapidement" (les seules valeurs de 2W ne permettaient pas de déterminer ϕ_D). On remarque que le rapport λ'/λ est plus faible pour l'échantillon trempé lentement : l'existence de liaisons moins rigides est bien compatible avec un environnement plus lacunaire des impuretés de fer.

Ces résultats sont en bon accord avec les estimations de Nasu et coauteurs (54) qui proposent λ'/λ compris entre 0,5 et 1 à partir des mesures sur la pente du déplacement total à haute température : cette importante incertitude sur λ'/λ est due, d'une part au manque de sensibilité de l'effet Döppler du 2nd ordre à λ'/λ à haute température, et d'autre part, au fait que la variation du déplacement isomérique en fonction de la température n'est pas prise en compte, comme il le faudrait ici où les effets mesurés sont très petits.

Il apparaît enfin qu'un modèle dynamique plus compliqué tel celui de Lehman et coauteurs (67) conduit à la même valeur du rapport λ'/λ calculé ici sur un simple modèle de Debye modifié pour tenir compte de la présence de l'impureté. Howard et coauteurs (68) aboutissent à partir du modèle de Mannheim (5) (qui est équivalent à celui de Lehman (67) sous une forme différente) à la valeur de $\lambda'/\lambda = 0,63$.

Le tableau X rassemble les données numériques qui résultent des calculs exposés ci-dessus.

Θ_D (A1)	Θ_{eff}	λ'/λ	Auteurs
	220 K (a)	0,74 (b)	Nasu et coaut. (54)
428	210 K (c)	0,51 (c)	Sorensen et coaut. (9)
		0,63 (d)	Howard et coaut. (68)
418	250 K (e)	0,76 (e)	présente étude
		0,55 à 0,61 (f)	" "
		0,76 à 0,85 (f)	" "
		0,82 (g)	Bara et coaut. (52)

Tableau X

- (a) détermination de Θ_{effectif} à partir de mesures sur δ entre 4 K et 450 K
- (b) à partir de la pente de δ à haute température
- (c) à partir de mesures de $2W$ entre 290 K et 915 K
- (d) à partir de mesures de $2W$ entre 290 K et 490 K
- (e) à partir de mesures de $2W$ sur l'échantillon épais sur la partie basse température : 80 K - 240 K
- (f) à partir de mesures de $2W$ et δ dans le domaine de température 80 K - 400 K sur un échantillon épais et sur un échantillon mince respectivement
- (g) Bara et coauteurs ont mesuré f (ambiante) = 0,54, ce qui correspond à $\Theta_{\text{effectif}} \simeq 260$ K soit $\lambda'/\lambda = 0,82$.

... Effet d'anharmonicité.

Si l'on exclut pour l'instant les variations singulières de f et ΔS , qualifiées d'anomalies, on constate toutefois que la fraction d'effet sans recul s'éloigne de sa variation idéale, lorsque la température croît (voir courbe de la figure 14b). Cette décroissance trop rapide du coefficient f peut s'expliquer en faisant appel uniquement au caractère anharmonique des vibrations atomiques.

Les effets d'anharmonicité se traduisent par une variation des fréquences de vibration avec la température (69), variations qui peuvent être mises en évidence dans les expériences de diffusion neutronique (70).

Une contribution importante est liée à la dilatation du réseau et, dans une première approximation, on se contente généralement d'exploiter le modèle dit "quasi-harmonique" qui tient seulement compte de cette contribution. Pour un cristal parfait, l'introduction de la constante de Grüneisen γ (71), permet de relier les variations des fréquences de vibrations atomiques et du volume, soit :

$$\gamma = - \frac{d \log \omega_i}{d \log V}$$

$$= - \frac{1}{\omega_i} \frac{d \omega_i}{dT} \bigg/ \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$$

ou, en introduisant le coefficient de dilatation volumique

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \quad : \quad \gamma = - \frac{1}{\beta \omega_i} \frac{d \omega_i}{dT}$$

et

$$\omega_i(T) = \omega_i \exp \left[- \gamma \int_0^T \beta(T') dT' \right]$$

où ω_i est la fréquence de vibration du mode i pour $T = 0^\circ K$ et en supposant que γ varie peu avec la température.

Il en résulte en particulier une variation de la température de Debye :

$$\Theta_D(T) = \Theta_D^{\circ} \exp \left[- \gamma \int_0^T \beta(T') dT' \right]$$

et du facteur Debye-Waller dont les relations [4] et [5] permettent d'écrire la valeur à haute température :

$$2W = - \log f = \frac{6 E_0^2}{2 mc^2} \frac{T}{\Theta_D^{\circ 2}} \exp \left[2 \gamma \int_0^T \beta(T') dT' \right]$$

$$\simeq \frac{6 E_0^2}{2 mc^2 k \Theta_D^{\circ 2}} T (1 + \epsilon T)$$

avec

$$\epsilon = \frac{2 \gamma}{T} \int_0^T \beta(T') dT'$$

$$\epsilon \simeq 2 \gamma \bar{\beta} \text{ (si } \beta \text{ dépend peu de la température)}$$

Si on admet en première approche que ce résultat reste valable pour l'impureté de fer dans l'aluminium, on aura

$$2W' \simeq \frac{6 E_0^2}{2 m' c^2 k \phi_D^2} T (1 + \epsilon' T)$$

où ϕ_D a la valeur précédemment indiquée.

Compte tenu de données numériques ($\gamma = 3,3$ et coefficient β) concernant l'aluminium pur, il est possible de calculer le coefficient d'anharmonicité ϵ pour la matrice.

L'écart entre le coefficient Debye-Waller mesuré et la quantité calculée sur la courbe de Debye (fig. 14b) permet par ailleurs d'obtenir le coefficient d'anharmonicité ϵ' autour de l'impureté de fer.

Le tableau XI rassemble tous ces résultats ainsi que les variations du rapport ϵ'/ϵ qui sont représentés sur la courbe de la figure 22.

T (K)	220	260	300	340	380	420	460	500	540
$2W_{\text{exp}}$	0,510	0,605	0,709	0,819	0,938	1,053	1,175	1,30	1,446
$2W_D$	0,495	0,580	0,664	0,746	0,833	0,918	1,005	1,09	1,176
$\epsilon' (10^{-4}) = \frac{2W_{\text{exp}} - 2W_D}{T \cdot 2W_D}$	1,37	1,65	2,25	2,87	3,31	3,50	3,67	3,85	4,25
$\epsilon (10^{-4}) = 2\gamma\beta$	3,9	4,39	4,59	4,73	4,87	4,97	5,11	5,23	5,42
ϵ'/ϵ	0,35	0,37	0,49	0,60	0,68	0,71	0,72	0,74	0,78

Tableau XI

On constate que ϵ'/ϵ reste toujours inférieur à l'unité ; l'anharmonicité peut donc suffire à expliquer l'écart au modèle de Debye et le tableau XII indique que la différence entre les valeurs moyennes de ϵ' et de ϵ semble raisonnablement s'insérer dans l'échelle des données expérimentales obtenues par ailleurs (73) (ϵ' est relatif au fer en impureté dans les matrices indiquées à la première colonne).

Matrice	γ	$\epsilon (10^{-4})$	$\epsilon' (10^{-4})$	Θ_D	ϕ_D
Ir	2,75	1,17	0,92	285	457
Rh	2,26	1,46	0,67	350	427
Pt	2,54	1,38	0,97	233	363
Pd	2,23	1,55	6,14	275	373
Au	3,0	2,54	7	164	329
Cu	2,0	2,07	6,85	343	397
Al	3,3	4,5	2,8	418	250

Tableau XII

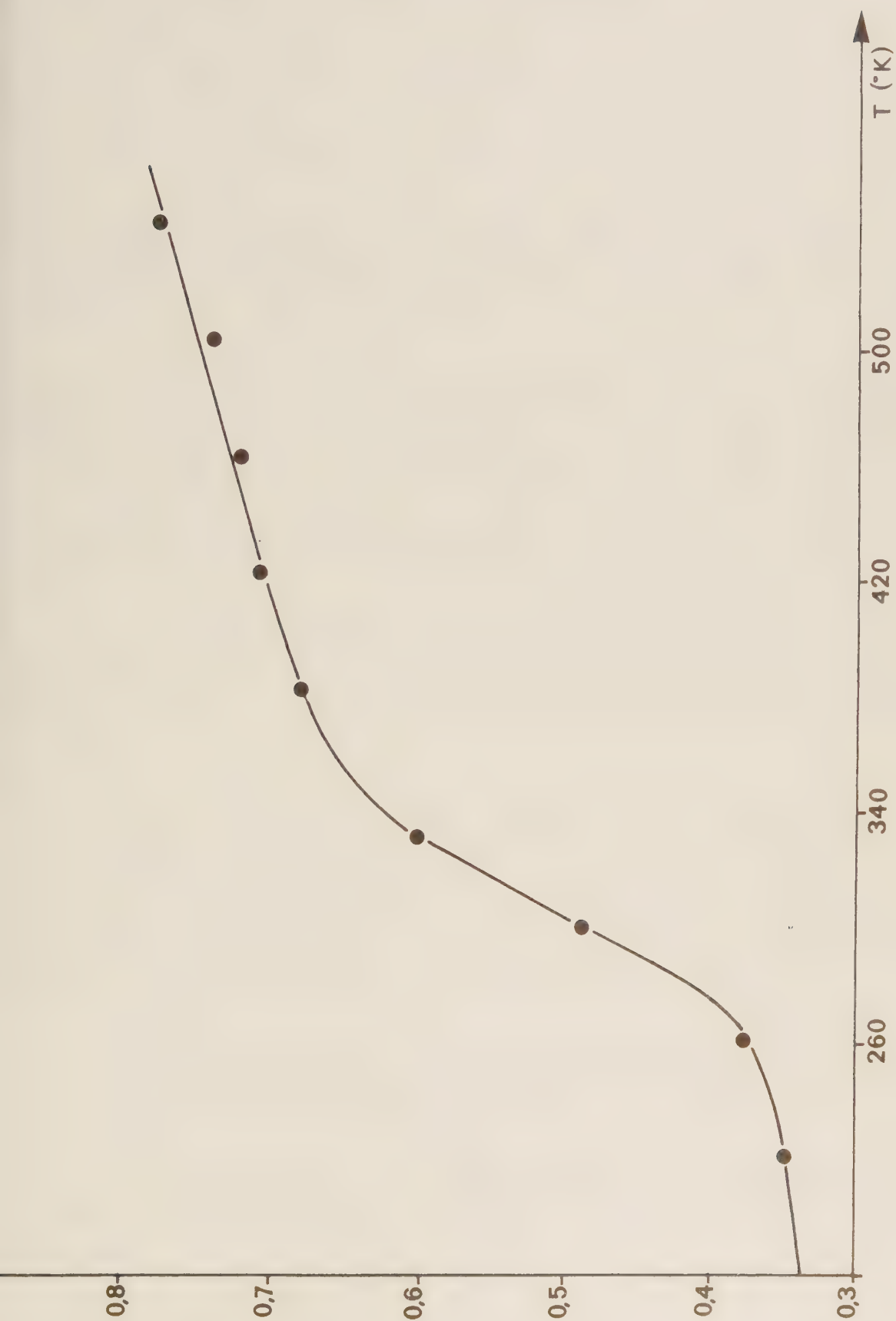


Figure 22

Variation de ϵ'/ϵ , rapport des coefficients d'anharmonicité au voisinage de l'impureté et dans la matrice, en fonction de la température.

On notera cependant sur la figure 22 que le rapport ϵ'/ϵ du système étudié ici présente deux zones de faible variation :

$$\frac{\epsilon'}{\epsilon} \sim 0,35 \quad \text{pour} \quad T \leq 260 \text{ K}$$

$$\frac{\epsilon'}{\epsilon} \sim 0,75 \quad \text{pour} \quad T \geq 400 \text{ K}$$

Ces deux zones sont séparées par un intervalle où ϵ'/ϵ varie assez brutalement, là où précisément les autres paramètres déterminés par effet Mössbauer ont un comportement non régulier.

Cet effet d'anharmonicité n'est mesurable que lors des séries d'expériences réalisées à partir des échantillons trempés lentement (séries (a) et (b)) et n'ayant pas subi de recuit préalable au-dessus de la température des anomalies. On peut penser que la formation progressive d'amas lacunaires sur les impuretés de fer conduit à une augmentation de l'amplitude des vibrations et donc à une apparition, ou à une augmentation de l'effet d'anharmonicité.

L'absence de cet effet anharmonique pour un alliage préalablement recuit au-dessus de l'anomalie peut signifier que, dans ce cas, la mise en amas des lacunes ne s'est pas effectuée préférentiellement sur les impuretés de fer.

Pour les échantillons trempés rapidement, il est difficile de calculer le coefficient ϵ' , compte tenu du faible nombre de mesures possibles entre la température de l'anomalie et celle de la préprécipitation ; l'allure de la courbe cependant permet de penser que cet effet d'anharmonicité se manifeste bien là aussi, et pour les mêmes raisons que précédemment.

III.3.b. - Les effets de coalescence des défauts secondaires et les "anomalies" de Γ , f et δ .

Un élargissement des pics Mössbauer associé à une diminution du coefficient f fait naturellement penser à un processus de diffusion de l'atome résonnant.

Cette explication ne peut cependant être retenue pour plusieurs raisons :

- il ne peut s'agir de diffusion à longue distance car il n'apparaît pas de précipitation dans le domaine de température correspondant à l'anomalie.
- il ne peut s'agir de sauts corrélés proprement dits du fer dans une lacune voisine car l'anomalie sur f et Γ ou sur f seul se conserve à basse température (spectre a_g de l'échantillon "trempe lente", série f de l'échantillon "trempe rapide", respectivement).

Quant à l'anomalie de déplacement total, ce n'est pas une anomalie de déplacement isomérique c'est-à-dire de densité électronique sur l'impureté provenant d'une migration des atomes de fer, mais une anomalie d'effet Döppler du 2nd ordre c'est-à-dire d'énergie de vibration de l'impureté.

Par contre, si les atomes de fer ne peuvent quitter le site où la trempe les a gelés, il n'en va pas de même pour les lacunes maintenues ainsi en sursaturation dans l'aluminium.

Il faut noter que cette sursaturation en lacunes peut être estimée à environ $4 \times 10^{-4} \text{ at}^{-1}$ (16, 73) compte tenu de l'épaisseur des échantillons, de la température et de la vitesse de trempe, de la concentration en impuretés : soit environ deux lacunes pour un atome de fer en impureté.

En outre, les observations faites par mesure de résistivité (18), par topographie aux R.X. (19) et par microscopie électronique (20) montrent que ces lacunes trempées migrent si facilement à basse température, qu'il apparaît déjà des boucles de dislocation après seulement dix secondes, ou des cavités après seulement un dixième de seconde (73) à la température ambiante après trempe. Dans nos échantillons trempés lentement et trempés rapidement existeraient donc pour les premiers (conservés à température ambiante) une multitude de boucles lacunaires et pour les seconds (conservés à la température de l'azote liquide après quelques secondes à température ambiante) des boucles de très petites tailles en compétition avec de petites cavités et de petits amas de lacunes.

Le processus comprendrait en gros deux phases dans l'aluminium de haute pureté (5 à 10 ppm) :

- nucléation de boucles par coalescence des lacunes de trempe entre 210 et 300 K.
- évolution des boucles à partir de 375 K qui se transformeraient peu à peu en dislocations courbes enchevêtrées, de façon sensible dès 450 K ; au-dessus de 560 K, ces dernières se déplaceraient et interagiraient, certaines d'entre elles pouvant disparaître à la surface de l'échantillon.

La présence d'impuretés augmente la densité des boucles apparaissant dans la première phase (74) et corrélativement diminuent leur taille moyenne.

Le début de l'évolution des boucles se fait par croissance de leur diamètre et diminution de leur nombre (coalescence). Le domaine de température où se forment les boucles est d'autant plus déplacé vers les hautes températures que l'énergie de liaison lacune - impureté est plus élevée.

La différence essentielle entre les mesures des séries a, b, c et d (trempe "lente") d'une part, et des séries e, f (trempe "rapide") d'autre part est le déplacement de l'anomalie (sur ΔS : fig. 13a et 13b) de 90° environ vers les hautes températures, lorsque la trempe est plus rapide.

Ceci est certainement dû au fait qu'une trempe plus lente permet une évolution initiale des défauts trempés vers un stade plus avancé (développement de boucles) que si la configuration de lacunes isolées ou en très petits amas peut être conservée par une trempe rapide indépendamment de la concentration totale en défauts retenus, qui doit varier assez peu d'un cas à l'autre.

Ce processus explique bien l'évolution des différents paramètres Mössbauer du fer en impureté dans l'Aluminium et nous pourrions apporter plusieurs précisions sur le rôle du fer dans le mécanisme de nucléation des boucles, puis sur le stade initial de la précipitation qui intervient plus tard.

Dans les échantillons que nous qualifions de fraîchement trempés, il est difficile de dire si fers et lacunes sont séparés ou s'ils forment déjà des complexes de petite taille (fer + une ou deux lacunes). La seconde situation est cependant la plus probable surtout dans le cas des échantillons trempe lente.

Quoi qu'il en soit, l'aspect du spectre, sous forme d'un pic unique, étroit, présentant une évolution normale jusque vers 230 K (320 K pour l'échantillon trempé "rapidement") indique que tous les atomes de fer voient alors le même type d'environnement.

Entre 230 et 300 K environ, certains atomes de fer "voient" intervenir la nucléation des boucles qui croissent aux dépens d'amas originels voisins ; cette phase est caractérisée par la coexistence de plusieurs types d'environnements pour les atomes de fer, ce qui se traduit par un élargissement croissant du pic Mössbauer (échantillon trempé "lentement"). Ces boucles lacunaires restent littéralement piégées par les atomes de fer dans tout ce domaine de température, ce qui se traduit par la croissance brusque du coefficient Debye-Waller, croissance qui est trempe à 80 K (point a_9 de l'échantillon "trempe lente", série f de l'échantillon "trempe rapide"). Cet environnement lacunaire du fer permet à celui-ci une augmentation de son amplitude de vibration de plus de 100 % à 80 K (série f), température à laquelle les lacunes ne peuvent diffuser, mais encore de 50 % à la température du recuit (série e).

De façon plus précise un calcul de la section efficace pour une impureté de fer piégée sur une boucle lacunaire conduit à une diminution de f sans élargissement de la raie.

En effet, la section efficace de résonance est donnée par l'expression (75, 76) :

$$\sigma(\vec{k}, \omega) = \frac{\sigma_0 \Gamma_0}{4\hbar} f_0 \int e^{-i[(\omega - \omega_0)t - \vec{k} \cdot \vec{r}]} e^{-\frac{\Gamma_0 t}{2\hbar}} F(\vec{r}, t) d\vec{r} dt$$

avec les notations habituelles et où $F(\vec{r}, t)$ représente la probabilité de trouver l'atome résonnant en un site de position $\vec{r}$ à l'instant t , s'il était à l'origine pour $t = 0$.

Si l'impureté de fer, piégée sur une boucle lacunaire à N sites peut sauter librement d'un site à l'autre de cette boucle, la probabilité de trouver l'impureté en un quelconque de ces N sites est égale à $1/N$ et $F(\vec{r}, t)$ ne dépend pas du temps, soit :

$$F(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{p = -\frac{N}{2}}^{+\frac{N}{2}} \delta(\vec{r} - \vec{a}_p)$$

où $\vec{a}_p$ caractérise les diverses positions possibles de l'impureté dans la boucle. Dans ces conditions, la section efficace $\sigma(\vec{k}, \omega)$ peut s'écrire :

$$\sigma(\vec{k}, \omega) = \frac{\sigma_0 \Gamma_0}{4\hbar} \int_0^\infty e^{-i[\omega - \omega_0]t} e^{-\Gamma_0 t/2\hbar} F(\vec{k}) dt$$

où $F(\vec{k})$ est la transformée de Fourier dans l'espace, de $F(\vec{r}, t)$. En se limitant au cas d'un défaut lacunaire de N sites à une dimension, on obtient :

$$F(\vec{k}) = \frac{1}{N} \frac{\cos \frac{N \vec{k} \cdot \vec{a}_0}{2}}{\cos \frac{\vec{k} \cdot \vec{a}_0}{2}}$$

où $\vec{a}_0$ caractérise la distance entre premiers voisins dans le réseau.

Pour une boucle bidimensionnelle, ou un amas tridimensionnel, $F(\vec{k})$ est le produit de 2 ou 3 (respectivement) facteurs du même type. L'intensité de la résonance est donc bien maintenant caractérisée par le produit $f \cdot F(\vec{k})$, sans élargissement de pics.

Il est difficile d'utiliser numériquement ces résultats car $F(\vec{k})$ dépend à la fois de la taille des amas et de leur orientation par le produit scalaire $\vec{k} \cdot \vec{a}_0$ (dont la valeur maximale est 61 dans l'aluminium, en négligeant les relaxations).

On peut cependant noter que la réduction de f variera en gros comme $\frac{1}{N}$, ce qui semble indiquer que les amas rencontrés restent de petite taille.

Quant à la diminution du déplacement total, $\delta(T)$, nous devons l'interpréter comme une augmentation de la vitesse quadratique moyenne de l'impureté dans son environnement lacunaire puisque cette anomalie n'est pas trempée (série f, échantillon trempé "rapidement"), c'est-à-dire une augmentation de l'énergie cinétique de l'impureté une fois que son énergie de vibration (proportionnelle à $\langle x^2 \rangle$) a décru et repris un comportement normal.

Au-delà de 300 K et jusque vers 400 K, le nombre et la taille des boucles se stabilisent : les atomes de fer ne voient plus qu'un nombre restreint de types d'environnements ; cela se traduit par une disparition de l'élargissement (échantillon trempé "lentement").

Un échantillon porté vers 400 K puis étudié ensuite au-dessous de cette température ne conserve de fait que l'"anomalie" de $\langle v^2 \rangle$, sans élargissement du pic : toutes les boucles nucléées sur les fers sont pratiquement identiques.

(L'absence d'élargissement notable pour l'échantillon trempé "rapidement" peut vraisemblablement s'expliquer par un désordre et une abondance moins grands de types différents de défauts secondaires piégés par les impuretés de fer : ces défauts disparates n'ont pas eu le temps de se former durant la trempe, ni pendant un vieillissement à température ambiante).

Il y a en même temps une augmentation sensible de l'anharmonicité (rapport ϵ'/ϵ , fig. 22) due à l'environnement devenu très lacunaire pour certains atomes de fer qui peuvent ainsi prendre une amplitude de vibration plus grande.

A des températures supérieures à 450 K pour l'échantillon trempé "lentement", les anomalies de largeur et de position disparaissent rapidement, mais le même résultat est obtenu par un long vieillissement à la température ambiante. Pour l'échantillon trempé "rapidement", du fait du décalage de l'anomalie vers les hautes températures, la dernière mesure correspondant à un recuit à 470 K est encore dans la zone d'anomalie du déplacement.

Dans l'alliage ainsi stabilisé, on peut donc dire que l'environnement est pratiquement le même pour tous les atomes de fer et que cet environnement a cessé d'être lacunaire dans toutes les directions ; les boucles ont évolué jusqu'à donner un réseau enchevêtré de dislocations courbes dont les atomes de fer occupent vraisemblablement les sites en compression des parties coin.

On remarque alors que curieusement, λ'/λ et ϵ'/ϵ ont approximativement la même valeur, ce qui permet d'avancer que l'énergie de vibration du fer est environ 0,75 fois celle des atomes de la matrice : la propagation des phonons à "travers" l'impureté ne serait pas parfaitement élastique.

Les atomes de fer semblent donc bien constituer les "germes" responsables de la nucléation de boucles par coalescence des lacunes de trempe, cette coalescence des lacunes sur les fers se faisant à une température ne dépendant pas de la vitesse de trempe (dès 220 K jusqu'à environ 300 K).

L'évolution ultérieure de ces boucles permet de comprendre comment la précipitation peut apparaître aussi rapidement dès 520 K pour l'échantillon trempe lente (620 K pour l'échantillon trempe rapide) dans un échantillon initialement bien recristallisé, alors qu'il faut normalement un recuit de 13 jours à 850 K pour parvenir au même résultat (13, 14).

En fait comme l'a montré Baudalet (19), les dislocations courbes issues des boucles de trempe interagissent et se déplacent rapidement au-dessus de 560 K ; le rassemblement des atomes de fer qui utilisent ces court-circuits de diffusion est alors grandement facilité.

Les amas ainsi obtenus en préprécipitation sont plus riches en fer que le composé intermétallique Al_3Fe comme l'indiquent les valeurs comparées des déplacements isomériques (tableau III). On confirme bien ici que la précipitation du fer dans l'Aluminium s'amorce en fait grâce au déplacement des dislocations. Lors d'un recuit isotherme à 850 K, les lacunes de trempe sont éliminées sans pouvoir coalescer en boucles et il n'apparaît donc pas de dislocations mobiles pour initier la précipitation.

Notons enfin que l'intervalle de température où se produit la coalescence des lacunes en boucles (230 à 300 K pour les échantillons "trempe rapide" et "trempe lente") est à peine déplacé (210 à 290 K) lorsque du fer est

introduit en impureté dans une matrice d'Aluminium, alors que ce stade ne commence que vers 370 K pour des impuretés de magnésium dans du silicium (18). L'énergie de liaison fer - lacune doit donc être assez faible, inférieure à la valeur 0,10 eV (18) obtenue par ailleurs pour la liaison Mg - lacune.

III.4. - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION ET PREPRECIPITATION.

L'évolution des paramètres Mössbauer des pics 1 et 2 (tableau V et figure 18), compte tenu du fait que ces alliages de concentration variable en fer sont cristallisés (vérification par les observations aux rayons X) permet d'attribuer au pic 2, la fraction des atomes de fer n'ayant pas d'autres atomes de fer dans leur voisinage immédiat, et au pic 1 les atomes de fer qui ont un ou plusieurs atomes de fer dans ce même voisinage.

A ce niveau il faut signaler l'analyse différente de ce spectre effectuée par Nasu et coauteurs (55) qui pour la phase correspondant aux "clusters" de fer, imposent un doublet (à la place du pic 1). Il est difficile de juger dans la mesure où ne sont pas publiés tous les paramètres Mössbauer. Cependant au vu des spectres - la phase correspondant aux clusters n'apparaît véritablement que dans le seul échantillon à 5 % at. en Fer - l'analyse numérique doit être délicate. De ce point de vue, les échantillons que nous avons utilisés présentent des spectres plus variés quant à l'évolution de cette phase "pré-précipitée" et en conséquence il nous a été plus facile d'en mener l'analyse numérique.

D'autre part, le spectre de l'échantillon à 5 % at. en Fer fait à 43 K et sous un champ magnétique de 50 kOes (pourtant la seule méthode pour trancher entre les deux analyses) ne semble pas assez net pour en tirer une conclusion.

Enfin Nasu et coaut. attribue le déplacement du pic 2 (tableau V) à une variation du volume atomique en fonction de la concentration en fer dans la fraction "solution solide" du système. Or lorsque cette concentration en fer passe de 0,5 à 4 %, et en admettant que tout reste en solution solide, le volume atomique ne diminuerait que de 1 % alors que le déplacement du pic est supérieur à 10 %.

Dans le cadre de l'analyse que nous proposons, on doit donc trouver I_2 proportionnel à la probabilité $P(0)$ pour qu'un atome de fer n'ait pas de voisins du même type, et I_1 proportionnel à la probabilité $1 - P(0)$ pour qu'un atome de fer ait un ou plusieurs voisins du même type. Si le "voisinage immédiat" d'un atome de fer est constitué par n atome et si la solution solide est idéale, on doit avoir :

$$P(0) = (1 - c)^n$$

soit

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{1 - P(0)}{P(0)} = \frac{1}{(1 - c)^n} - 1$$

ou

$$\text{Log}(1 - c) = -\frac{1}{n} \text{Log}\left(\frac{I_1}{I_2} + 1\right).$$

Pour une concentration inférieure ou égale à 4 at % de fer, on aurait sensiblement :

$$c \simeq \frac{2,3}{n} \log\left(\frac{I_1}{I_2} + 1\right)$$

L'examen de la courbe $\log \left[1 + \frac{I_1}{I_2} (c) \right]$ sur la figure 18 montre que

cette loi de proportionnalité n'est absolument plus respectée dans la pratique dès que $c \gtrsim 0,1$ % at. Même dans la région de très faible concentration, il ne peut s'agir d'une solution solide idéale, car en prenant $n = 18$ (premiers + seconds voisins dans le réseau CFC de l'aluminium) la loi expérimentale s'approche par :

$$\log\left(\frac{I_1}{I_2} + 1\right) \simeq \frac{n}{2,3} \times 15 c.$$

Ainsi, dans ce domaine, il s'agit bien d'une structure de solution solide du fer dans le réseau CFC de l'aluminium ; mais il y a regroupement du fer en zones concentrées de telle sorte que la proportion d'atomes de fer ayant d'autres fers dans leur voisinage est la même que si la concentration de l'alliage était environ 15 fois plus forte.

Au-delà de $c \simeq 0,1 \text{ \% at de fer}$, il n'est plus possible d'ajuster $\log \left[1 + \frac{I_1}{I_2}(c) \right]$ à une loi linéaire ; l'alliage n'est donc plus une solution idéale, même non homogène et le domaine intermédiaire ($0,1 \lesssim c \lesssim 3 \text{ \% at}$) correspond certainement à une phase de réarrangement, une sorte de recristallisation en une seconde phase, qui se trouve pratiquement achevée pour $c \simeq 3 \text{ à } 4 \text{ at \%}$ comme l'indique la constance du rapport I_1/I_2 dans ce troisième domaine. Si ce modèle est cohérent, la nouvelle phase correspond à une concentration apparente c' telle que :

$$\log(1 - c') \simeq - \frac{0,280}{n}$$

Cette relation numérique est compatible avec l'apparition et le développement de la phase instable Al_6Fe pour laquelle on aurait

$$\begin{cases} c' \simeq 14,3 \text{ at \%} \\ n = 4. \end{cases}$$

En effet, cette phase cristallise dans le système orthorhombique (Cmmm) et la représentation en projection de la figure 23 montre que sur les sites occupés par le fer, quatre seulement sont directement vus par un atome de fer donné. Cette description du processus de changement de structure quand la concentration en fer varie, à savoir :

- clusters de "solutions solides" à concentration apparente de l'ordre de $15c$ pour les très faibles concentrations (domaine I),
- "recristallisation" de ces clusters pour les concentrations intermédiaires (domaine II),
- développement de la phase Al_6Fe pour $c \gtrsim 3 \text{ at \% de fer}$ (domaine III),

est bien compatible, non seulement avec la variation de I_1/I_2 dont nous l'avons déduite, mais aussi avec le changement de position des pics qui est influencé comme l'on sait par la densité électronique sur le noyau résonnant. L'effet

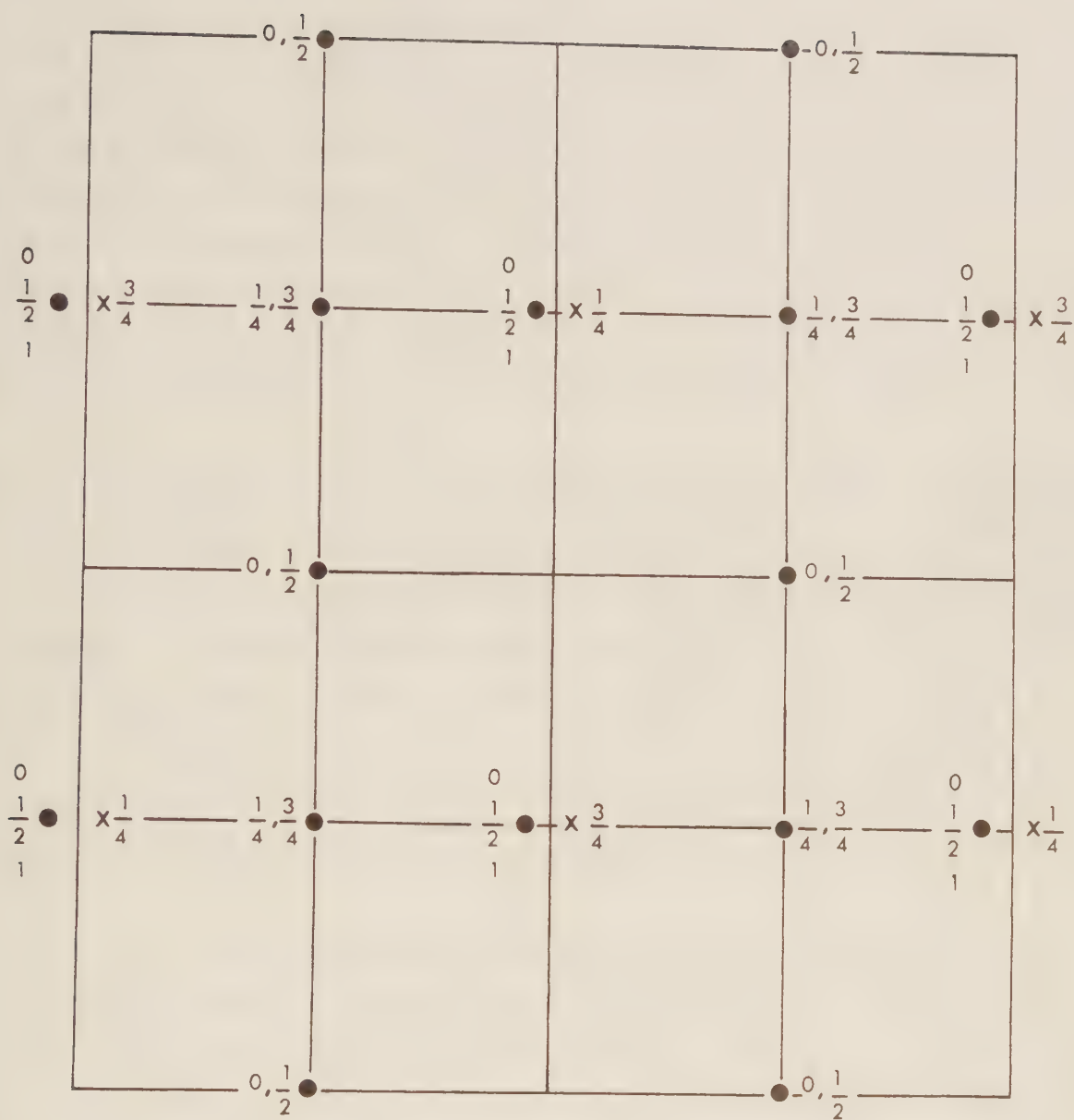


Figure 23

Projection horizontale approchée
de la maille élémentaire du composé Al_6Fe

● atomes d'aluminium

x atomes de fer

doit être surtout à longue distance pour le pic 2 (densité électronique moyenne de l'alliage) et à courte distance pour le pic 1 (densité électronique locale des regroupements d'atomes de fer). Tant que la structure est celle d'une "solution solide" (domaine I), l'effet est surtout à longue distance et c'est le pic 2 qui se déplace le plus. Dans le domaine II de "recristallisation" des clusters, l'effet est surtout à courte distance puisqu'il s'agit ici d'un réarrangement des groupements d'atomes de fer ; le pic 1 se déplace sensiblement alors que le pic 2 est invariant en position. Dans le domaine III, le réarrangement étant achevé, il n'y a plus d'effet à courte distance (le pic 1 reste en place), mais il y a de nouveau un effet à longue distance (développement des microprécipités de Al_6Fe) et le pic 2 se déplace.

Dans ce modèle, le durcissement maximal constaté pour l'alliage à 3 at % de fer se comprend très bien puisque à cette concentration, la "recristallisation" des clusters en "microprécipités" de Al_6Fe serait juste achevée, avec la plus petite taille possible. Un bref recuit améliore encore les qualités mécaniques en rassemblant un maximum d'atomes de fer sur les "microprécipités" de Al_6Fe par appauvrissement de la matrice ambiante : il n'y a pas d'effet à courte distance (le point 3R 5 est pratiquement sur la courbe $\delta_1(c)$) mais il y a effet à longue distance (le point 3R 5 est nettement en-dessous de la courbe $\delta_2(c)$). Par contre, un long recuit (points 3R 24) initie la transformation de la phase instable Al_6Fe en la phase stable Al_3Fe .

Ainsi, la spectrométrie Mössbauer permet bien de confirmer que les "solutions solides" de fer dans l'aluminium obtenues par trempe ou trempe ultra-rapide ne sont pas parfaitement homogènes. Même aux très faibles concentrations ($\leq 0,1$ at %), il se forme des "clusters" d'un composé de substitution où le regroupement des atomes de fer est favorisé. Quand la concentration en fer augmente, ces "clusters" commencent à "recristalliser" en microprécipités de la phase Al_6Fe . Aux plus fortes concentrations ($c \geq 3$ at %), le processus de réarrangement est achevé. Ces "microprécipités" sont vraisemblablement responsables du durcissement de l'alliage Al-Fe dans ce domaine de concentration.

Ces conclusions paraissent confirmées par les dernières études de Fontaine et coaut. (37).

III.5. - PROPRIETES MAGNETIQUES DE L'IMPURETE.

Les résultats expérimentaux sont ici assez réduits mais mettent toutefois en évidence l'existence d'un faible champ magnétique local sur l'impureté dans tout le domaine de température, avec apparition d'un minimum autour de l'ambiante. L'existence d'un champ local à haute température va dans le sens de l'idée de transition douce d'un état non magnétique à un état magnétique pour l'impureté quand un paramètre du système change et dans laquelle l'apparition du magnétisme est une sorte de compétition entre les fluctuations thermiques et les fluctuations de spin localisées : tant que les fluctuations thermiques sont plus lentes que celles de spin, l'impureté apparaît comme non magnétique alors que dans la condition inverse l'impureté paraît magnétique. Physiquement, les fluctuations de spin traduisent les instabilités des électrons soumis à de fortes interactions avant qu'ils ne participent à la formation d'un moment magnétique défini.

Cependant, pour préciser davantage, il faudrait en particulier mesurer le champ local en fonction d'un champ extérieur pouvant dépasser 40 kOes (au lieu de 6) à température constante et explorer l'existence de ce moment magnétique à plus haute température.

Le champ magnétique local augmente de nouveau à très basse température faisant penser à des interactions magnétiques entre impuretés.

Ce résultat doit cependant être traité avec prudence, car nous avons vu que, même à très grande dilution, le fer a tendance à se regrouper en "zones surconcentrées" dans l'aluminium.

L'existence d'un moment magnétique porté par les atomes de fer dans Al ne peut cependant pas être mise en doute après ces expériences, trop qualitatives pour que l'on puisse avancer une quelconque valeur numérique.

On pourrait en effet tenter de calculer la valeur de la susceptibilité magnétique locale par la relation

$$\chi_{\text{loc}}(T) = \left| \frac{\Delta H_i}{\Delta H_{\text{ext}}} \right|_{H_{\text{ext}} \rightarrow 0}$$

à partir des mesures effectuées en-dessous de la température de Kondo de l'alliage, domaine dans lequel $H_i = f(H_{\text{ext}})$ suit une loi linéaire, puis ajuster $\chi_{\text{loc}}(T)$ à une loi du type $\chi_{\text{loc}}(T)/\chi(T=0) = 1 - a(T/\theta)^2$ dans ce domaine de température au-dessous de 500 K pour déterminer une "température de Kondo" θ .

Enfin dans le domaine des températures un peu plus élevées χ_{loc} pourrait être ajustée à une loi de type Curie - Weiss :

$$\chi_{\text{loc}} = \frac{\alpha}{T + \theta} + \beta$$

qui donnerait une autre détermination de θ .

Cependant, le nombre trop faible des mesures effectuées, la "remontée" de χ_{loc} à très basse température ne pourraient que conduire à une évaluation trop grossière pour être tentée.

....

CONCLUSION

Dans cette étude, la spectrométrie Mössbauer nous a permis une description des propriétés dynamiques d'une impureté dans une matrice, même pour une impureté très peu soluble, en opérant dans un domaine de température où il est possible de garder une solution solide métastable sans que la diffusion intervienne de façon notable.

Ainsi sur les échantillons dilués à 240 ppm en fer, il a été possible de déterminer la température de Debye effective de l'alliage, d'évaluer la constante de force entre l'atome d'impureté et celui de la matrice et le coefficient d'anharmonicité des vibrations de l'impureté.

Cette étude apporte d'autre part une contribution à la connaissance des défauts ponctuels dans l'aluminium et met clairement en évidence à partir des mesures sur les échantillons dilués aussi bien à trempe "rapide" que "lente", que les lacunes maintenues en sursaturation par trempe depuis les hautes températures, s'éliminent au cours d'un vieillissement en passant par une phase intermédiaire de coalescence en boucles, l'initiation de ces boucles se faisant directement sur les impuretés.

Enfin, le rôle essentiel de dislocations mobiles dans les tout premiers stades de la précipitation du fer a pu être montré.

De façon plus générale, les phénomènes de "clustering" et de précipitation étudiés sur les échantillons issus du "splat cooling" a permis de confirmer que les "solutions solides" de fer dans l'aluminium ne sont pas parfaitement homogènes et de suivre l'évolution des "amas" et leur "recristallisation" en fonction de la concentration.

Le dernier problème, celui des propriétés magnétiques de l'impureté, mériterait par contre un développement expérimental. L'étude de la solution solide à haute température sous des champs magnétiques plus élevés nous préciserait le comportement de ce système à haute température de Kondo. Enfin, l'étude de la solution solide d'une part et des échantillons à forte concentration de fer d'autre part à basse température, devrait permettre une meilleure caractérisation des différents stades de la précipitation.

....

BIBLIOGRAPHIE

- (1) MARADUDIN, A.A., 1966, Solid. St. Phys., 18, 273.
- (2) JANOT, C., 1972, L'effet Mössbauer et Applications à la Métallurgie Physique, chap. V (éd. Masson).
- (3) JANOT, C., SCHERRER, H., 1971, J. Phys. Chem. Solids, 32, 191.
- (4) MARADUDIN, A.A., FLINN, P.A., RUBY, S., 1962, Phys. Rev., 126, 9.
- (5) MANNHEIM, P.D., SIMOPOULOS, A., 1968, Phys. Rev., 165, 845.
1968, Phys. Rev., 165, 1011.
- (6) EDGER, J.K., 1949, Trans. A.I.M.E., 180, 225.
- (7) HANSEN, M., 1958, Constitution of Binary Alloys (Mc Graw Hill, New York).
- (8) WILLEY, L.A., 1967, in Aluminium, K.R. Van Horn, Am. Soc. for Metals, vol. I, p. 373.
- (9) SORENSEN, K., TRUMPY, G., 1973, Phys. Rev. B, vol. 7, n° 5, 1791.
- (10) BARA, J., HRYNKIEWICZ, H.U., HRYNKIEWICZ, A.Z., KARAPANDZIC, M., MATLAK, T., 1966, Phys. Status Solidi, 17, K 53.
- (11) SPROUVE, D.G., KALVIUS, G.M., HANNA, S.S., 1967, Phys. Rev. Letters, 18, 1041.
- (12) TIWARI, G.P., SHARMA, B.D., 1971, Phil. Mag., 24, 739.
- (13) BUSH, B.H., STICKELS, C.A., HOBBS, L.W., 1967, Scripta Metall., 1, 75.
- (14) JANOT, C., LELAY, G., 1969, C. r. hebd. Seanc. Acad. Sci, Paris, 269, 823.
- (15) HIRANO, K.I., AGARWALA, R.P., COHEN, M., 1962, Acta. Metall., 10, 857.
- (16) TAKAMURA, J.I., 1965, Lattice Defects in Quenched Metals, Cotterill Acad. Press, p. 521.
- (17) JACKSON, J.J., 1965, Lattice Defects in Quenched Metals, Cotterill Acad. Press, p. 479
- (18) FREMIOT, M., 1972, J. Automne Métall., Paris.
1972, Thèse, Nancy.
- (19) BAUDELET, B., 1970, Thèse, Nancy.

- (20) YOSHIDA, S., KIRITANI, M., SHIMOMURA, Y., 1965, Lattice Defects in Quenched Metals (Acad. Press), p. 713.
- (21) DUWEZ, P., WILLERS, R.H., 1963, Trans. A.I.M.E., 227, 362.
- (22) DIXMIER, J., GUINIER, A., 1967, Mem. Sc. Rev. Met., 1, 53.
- (23) JONES, H., 1971, J. Phys. D, 4, 1657.
THURSFIELD, G., JONES, H., 1971, J. Phys. E, 4, 675.
JONES, H., BURDEN, M.H., 1971, J. Phys. E, 4, 671.
- (24) DEPLANTE, J.C., BLANDIN, A., 1965, J. Phys. and Chem. Solids, 26, 381.
- (25) BLETRY, J.J., 1970, J. Phys. Chem. Solids, 31, 1263.
- (26) SADO, J.F., 1969, Thèse 3ème Cycle, Orsay.
- (27) BURDEN, M.H., JONES, H., 1970, Metallography, 3, 307.
- (28) JONES, H., 1970, Mat. Sc. Eng., 5, 1.
- (29) KRANCI, K., PAIC, M., 1969, Metallography, 2, 337.
- (30) KUNSTELJ, D., BONEFACIC, A., 1970, Metallography, 3, 79.
- (31) JACOB, M.H., DOGETT, A.G., STOWELL, M.J., 1970, Fizika, 2, 18.
- (32) BLANCK, E., 1970, Fizika, 2, 24.
- (33) TONEJC, A., BONEFACIC, A., 1970, Fizika, 2, 20.
- (34) BABIC, E., KRSNIK, R., LEONTIC, B., ZORIC, I., 1970, Fizika, 2, 28.
- (35) THURSFIELD, G., JONES, H., BURDEN, M.H., DIBLING, R.C., STOWELL, M.J., 1970, Fizika, 2, 19.
- (36) ROCAK, D., BONEFACIC, A., PAIC, M., 1970, Fizika, 2, 21.
- (37) FONTAINE, A., DIXMIER, J., GUINIER, A., 1970, Fizika, 2, 23.
FONTAINE, A., GUINIER, A., 1974, Phil. Mag, 65.
- (38) BABIC, E., KRSNIK, R., LEONTIC, B., OCKO, M., VINCIC, Z., GIRT, E., ZORIC, I., 1972, Solid State Com., 10, 691.
- (39) BABIC, E., FORD, P.J., RIZZUTO, C., SALAMONI, E., 1972, Solid State Com., 11, 519.
- (40) KEDVES, F.J., HORDOS, M., GERGELY, L., 1972, Sol. St. Com., 11, 1067.
- (41) GRUNER, G., KOVACS-CSETENYI, E., TOMPA, K., VASSEL, C.R., 1971, Phys. Stat. Sol. (b), 45, 663.

- (42) GRÜNER, G., 1972, Sol. St. Com., 10, 1039.
- (43) GRÜNER, G., HARGITAI, C., 1971, Phys. Rev. Lett., 26, 772.
- (44) SIMMONS, R.O., BALLUFFI, L.W., 1960, Phys. Rev., 117, 1, 62.
- (45) FREMIOT, M., Communication personnelle.
- (46) MONTARIOL, F., 1962, Thèse, Paris.
- (47) KIRITANI, M., 1964, Journ. of Phys. Soc. Japan, 19, 5, 618.
- (48) BAUERLE, J., KOEHLER, J.S., Phys. Rev., 107, 6, 1493.
- (49) DIXMIER, J., GUINIER, A., 1967, Mem. Sc. Rev. Met., 1, 53.
- (50) JANOT, C., GIBERT, H., 1973, Phil. Mag., 27, 3, 545.
- (51) JANOT, C., GIBERT, H., MANGIN, P., 1974, Journ. Phys., 35, C1, 49.
- (52) BARA, J., HRYNKIEWICZ, A.Z., 1966, Phys. Stat. Sol., 15, 205.
- (53) PRESTON, R.S., HANNA, S.S., HEBERLE, J., 1962, Phys. Rev., 128, 2207.
- (54) NASU, S., MURAKAMI, Y., 1971, Phys. Stat. Sol., 46, 711.
- (55) NASU, S., GONSER, U., SHINGU, P.H., MURAKAMI, Y., 1974, J. Phys. F, 4, L 24.
- (56) MARADUDIN, A.A., 1966, Sol. St. Phys., 18, 273.
- (57) EDGE, C.K., INGALLS, R., DEBRUNNER, P., DRICKAMER, H.G., FRAUENFELDER, H., 1965, Phys. Rev., 138, 3A, 729.
- (58) INGALLS, R., DRICKAMER, H.G., de PASQUALI, G., 1967, Phys. Rev., 155, 165.
- (59) INGALLS, R., 1974, Sol. State Com., 14, 11.
- (60) CAPLIN, A.D., 1970, Journ. Phys. C, 3, L 117.
- (61) MARADUDIN, A.A., FLINN, P.A., 1962, Phys. Rev., 126, 2059
MARADUDIN, A.A., FLINN, P.A., 1963, Phys. Rev., 129, 2529.
- (62) HOUSLEY, R.M., HESS, F., 1967, Phys. Rev., 164, 340.
- (63) SHARMA, P.K., GUPTA, R.P., 1969, Z. Phys. Chem., 242, 341.
- (64) TAYLOR, R.D., CRAIG, P.P., 1968, Phys. Rev. 175-3-782.

- (65) GUPTA, G.P., LAL, K.C., 1972, Phys. Stat. Sol.(b), 51, 233.
- (66) KILLEAN, R.C.G., 1974, J. Phys. F, 4, 1908.
- (67) LEHMAN, G.W., DE WAMES, R.E., 1963, Phys. Rev., 131, 1008.
- (68) HOWARD, D.G., NUSSBAUM, R.H., 1974, Phys. Rev. B, 9, 2, 794.
- (69) SALTER, L.S., 1965, Adv. Phys.,14, 1.
- (70) GILAT, G., NICKLOW, R.M., 1966, Phys. Rev., 143, 487.
- (71) PATHAK, K.N., DEO, B., 1967, Physica, 35, 167.
- (72) STEYERT, W.A., TAYLOR, R.D., 1969, Phys. Rev., 134, A 716.
- (73) SHIMOMURA, Y., YOSHIDA, S., 1967, Journ. of the Phys. Soc. of Japan, 22, 1, 319.
- (74) COTTERILL, R.M.J., 1965, Lattice Defects in Quenched Metals (Acad. Press), p. 97.
- (75) SINGWI, K.S., SJÖLANDER, A., 1960, Phys. Rev., 120, 1093.
- (76) VAN HOVE, L., 1954, Phys. Rev., 95, 249.

....

NOM DE L'ETUDIANT : Hugnette GEORGES - GIBERT

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT ES-SCIENCES - THESE D'ETAT

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 10 OCT. 1975

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



J.R. HELLOT

